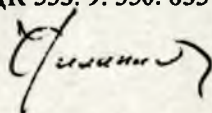


Санкт-Петербургский
государственный университет

На правах рукописи
УДК 553. 9. 550. 835



Филиппов Михаил Михайлович

**Модели формирования месторождений
шунгитоносных пород Онежского синклинория**

Специальность: 04.00.12 – геофизические методы поисков и разведки месторождений полезных ископаемых; 04.00.11 – геология, поиски и разведка рудных и нерудных месторождений, металлогения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург–2000

Работа выполнена в Институте геологии
Карельского научного центра Российской Академии наук

Официальные оппоненты:

доктор геолого-минералогических наук, профессор П. А. Ваганов;
действительный член АЕН РФ, доктор геолого-минералогических
наук, профессор Я. Э. Юдович;
доктор технических наук, профессор Г. А. Пшеничный

Ведущая организация:

Всероссийский нефтяной научно-исследовательский
геологоразведочный институт (ВНИГРИ)

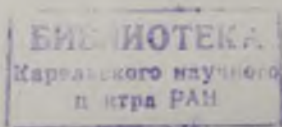
Защита состоится «30» марта 2000 г.
в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 063.57.18
по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук в
Санкт-Петербургском государственном университете по адресу:
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, здание
бывшего НИФИ, аудитория 347

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан «10» февраля 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:

В.А.Шашканов



Актуальность темы. Устойчивый интерес к черным сланцам – углеродосодержащим породам разного возраста, состава и происхождения, особенно к докембрийским, связан с изучением проблемы зарождения жизни на Земле, с их ролью в образовании нефтяных и газовых м-ний, ряда рудных полезных ископаемых. Шунгитоносные породы (ШНП) нижнего протерозоя Онежской структуры по-своему уникальны. Они представляют первую эпоху массового накопления органического вещества (ОВ) в условиях активной вулканической деятельности и низкого содержания кислорода в атмосфере. По оценкам Н.В.Лопатина (1983), в Онежской структуре запасы шунгитового углерода составляют $65 \cdot 10^9$ м³. Эта впечатляющая цифра нуждается в уточнении из-за локальности проявления высокоуглеродистых (шунгитовых, ШП) пород, которые встречаются преимущественно в пределах купольных структур, и малоуглеродистых (шунгитсодержащих, ШСП), концентрация углерода в которых не всегда выдержана. Оценка не дает ясного представления о масштабах накопления ОВ в докембрии, поскольку не учтены также возможные его потери за счет перераспределения и рассеивания. Это определяет актуальность изучения генезиса ШНП и месторождений, закономерностей распределения углерода на разном стратиграфическом уровне.

Онежский черносланцевый бассейн известен с середины прошлого века. Накоплен огромный научный материал по основным проблемам происхождения шунгитового вещества (ШВ), ШНП и их м-ний, который до настоящего времени не обобщен. Существующие гипотезы обоснованы в разной степени, но ни одна из них не объясняет все имеющиеся данные. Необходимо понять специфику исходного для ШНП ОВ, условия его катагенеза в докембрии, выяснить роль миграционных процессов в формировании ШНП и м-ний с исключительно высоким содержанием ШВ, особенности распределения ШВ в пределах м-ний.

ШНП являются полезным ископаемым, область их практического использования очень широка: заменители кокса в производстве фосфора, ферросплавов, наполнители электропроводных резин, пластмасс, основа радиозащитных строительных материалов, сырье для производства шунгизита – пористого заполнителя легких бетонов и утеплителя. Повышенный интерес к ШНП в последние годы связан и с открытием в ШВ фуллеренов (P.R.Buseck et al., 1992), это заставляет пересмотреть многие устоявшиеся представления об условиях катагенеза ОВ,

оценить каталитическую роль некоторых элементов и минералов, перспективы ШНП как источника фуллеренов.

Ни одна из классификаций ШНП, за исключением упрощенной и устаревшей классификации П.А.Борисова, широко не используется. Существует терминологическая путаница – шунгитами называют и породы с любым содержанием ШВ, и природные битумы (антраксолиты). По этой причине не всегда удается понять замысел авторов, а тем более увязать результаты разных исследований.

Статус ШНП как полезного ископаемого определяет необходимость создания надежных методов опробования. В ШП основной промышленный элемент – это углерод ($C_{\text{св}}$). Методы опробования на $C_{\text{св}}$, используемые в настоящее время – химический и термографический, не свободны от недостатков: они малоэкспрессны, не всегда точны, разрушающие. В этой связи актуальна разработка инструментальных методов опробования, которые бы можно было использовать не только в лабораторных условиях, но и при исследовании скважин, керна, естественных обнажений, в технологическом потоке. До настоящего времени разноречивы представления об эффективности геофизических методов исследования м-ний ШНП, при решении проблем корреляции разрезов, в процессе разведки и эксплуатации м-ний.

Цель исследования: создание динамической модели м-ний высокоуглеродистых (шунгитовых) пород заонежской свиты людиковия и малоуглеродистых (шунгитосодержащих) пород кондопожской свиты калевия; разработка инструментальных методов исследования м-ний ШНП.

Основные задачи исследования: 1. Сопоставление биогенной и абиогенной гипотез генезиса ОВ с привлечением изотопных, геохимических, биогеохимических, физических признаков. 2. Изучение взаимодействия ОВ с минеральной основой ШНП. 3. Изучение особенностей проявления ОВ на разных стратиграфических уровнях (заонежская и кондопожская свита). 4. Изучение зональности распределения ШВ в залежах высокоуглеродистых пород заонежской свиты и создание динамической модели формирования м-ний ШП. 5. Изучение закономерностей распределения ШВ в породах и м-ниях малоуглеродистых пород кондопожской свиты. 6. Разработка экспрессных методов ядерного геофизического опробования м-ний ШП заонежской свиты и ШСП кондопожской свиты. 7. Оценка возможностей геофизических методов при изучении м-ний ШНП. 8. Анализ существующих классификаций ШНП и создание новой

геолого-генетической классификации, помогающей понять место ШНП среди возможных аналогов.

Фактические материалы, лежащие в основе исследования, методика и личный вклад автора. Основу работы составили результаты многолетних исследований (геологических, литологических, изотопных, геохимических, геофизических), выполнявшихся автором с 1977 г. и по настоящее время в рамках тематических работ ИГ КНЦ РАН самостоятельно и в составе различных групп исследователей лаборатории геофизики. Большой фактический материал получен при исследовании Максовского м-ния ШП и Мягрозерского м-ния ШСП, а также при эксплуатационной разведке Нигрозерского м-ния. Генетические признаки ШНП получены путем анализа обширной научной литературы и привлечения дополнительных аналитических характеристик, ранее не использовавшихся в подобных исследованиях (ЭПР, ЯМР, ИНАА). Обоснование геолого-геофизических реперов для корреляции монотонных разрезов кондопожской свиты сделано на основе изучения опорных и разведочных скважин. Новые методы опробования обоснованы теоретически и материалами сопоставления с результатами химического анализа представительных выборок и технологического опробования керна общей длиной более 1500 п. м. Петрологические диаграммы и модульные характеристики ШНП получены на основе полных химических анализов объемом более 500 проб и сокращенных – более 1000 проб; особенности взаимодействия ОВ с минеральной основой ШНП, формы ОВ изучены как традиционными методами оптической петрографии, так и с привлечением электронномикроскопических исследований и методов углепетрографии. Специфика докембрийских пород с их метаморфическими и, местами, метасоматическими изменениями определила необходимость использования геохимических данных в качестве генетических признаков природы ОВ, нахождения свидетельств изменения первичного состава пород.

Непосредственно автором:

- обоснованы геолого-геофизические реперы для корреляции разрезов структур, сложенных ШНП кондопожской свиты;
- созданы инструментальные методы опробования шунгизитового сырья на основе использования гамма-метода (совм. с А.И.Савицким, С.Я.Соколовым, Ю.К.Калиным и др.) и гамма-гамма-метода (совм. с Р.Х.Мутыгуллиным);
- обобщены материалы по генезису ШВ и ШНП;

- предложена и теоретически обоснована диапировая модель формирования м-ний и систем купольных шунгитоносных структур со строго определенным положением в пространстве;
- выявлена зональность строения м-ний ШП (совм. с А.Е.Ромашкиным), обоснована полидиапировая модель ее формирования, предложена новая модель образования Шунгского м-ния ШП;
- обоснованы модификации гамма-гамма-метода для опробования ШП на C_{Σ} ;
- создана новая геолого-генетическая классификация ШНП и антраксолитов;
- изучены возможности ряда наземных геофизических методов при исследовании системы шунгитоносных структур (совм. с Б.Н.Клабуковым).

Научная новизна работы, по мнению автора, заключается в следующем:

- впервые в полном объеме обобщены фактические данные, лежащие в основе доказательств различных гипотез генезиса ШВ, ШНП и м-ний; привлечены новые материалы к обоснованию сапропелевой природы ОВ ШНП заонежской свиты;
- впервые доказана метаколлоидная природа ШП заонежской свиты и найдены признаки взаимодействия ОВ, водного кремнезема и глинистых минералов на коллоидной стадии их развития, признаки замедленного диа- и катагенеза органоглинистых комплексов;
- впервые предложена и обоснована диапировая модель формирования м-ний ШП заонежской свиты, объясняющая пространственное расположение купольных структур, их внутреннюю зональность. Формирование складок нагнетания по питающему слою, представленному органоглинами, с внутренней дифференциацией слоя по плотности и содержанию ОВ ранее не исследовалось;
- впервые созданы экспрессные, неразрушающие методы опробования ШП заонежской свиты на C_{Σ} ;
- переотложенный генезис ШВ пород кондопожской свиты подтверждается геохимическими данными и закономерным распределением его в разрезах, выявленным методами каротажа; обоснованы геолого-геофизические реперы для корреляции монотонных разрезов свиты;
- впервые созданы методы определения качества не традиционного объекта исследований ядерной геофизики – шунгитового сырья;

- создана новая геолого-генетическая классификация ШНП.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

- создано целостное представление о различных подходах к решению проблемы генезиса докембрийского ОВ;
- создана модель формирования м-ний ШП, на основе которой можно прогнозировать появление купольных структур и соответственно с большей эффективностью вести разведочные работы, оптимизируя систему геофизических и буровых работ;
- новые методы опробования ШП на $C_{св}$ можно эффективно использовать при поисках и разведке м-ний в различных условиях – скважины, керн, дробленные пробы;
- выявленные закономерности распределения ШВ в породах кондопожской свиты, обоснованные геолого-геофизические реперы повышают достоверность корреляции разрезов скважин на м-ниях шунгитового сырья и, следовательно, достоверность подсчета запасов;
- новая геолого-генетическая классификация ШНП обеспечит однозначность восприятия результатов исследования разных авторов.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. На шунгитовой стадии карбонизации ОВ сохранились признаки его сапропелевой природы: палеонтологические, изотопные, геохимические, биогеохимические, физические; в людоквини (заонежская свита) ОВ, кремнистая и алюмосиликатная составляющие пород прошли коллоидную стадию развития, во время которой образовались органокремнистые и органоглинистые соединения, обладающие низкой плотностью и вязкостью и сохраняющие до поздних стадий катагенеза эти благоприятные для развития складок нагнетания реологические свойства.
2. Формирование месторождений ШП заонежской свиты идет в процессе развития диапировых складок – валов, куполов, диапировых шляп; купольные структуры образуют систему (семейства) с доминирующей длиной волны; зональность месторождений является следствием полидиапирового процесса.
3. Закономерности развития месторождений ШП выявлены с помощью интегральных и спектрометрических модификаций гамма-гамма-метода с источниками мягкого излучения; среди них лучшие метрологические характеристики имеет вариант, в котором используется отношение когерентно и некогерентно рассеянного излучения.

4. ШВ пород калевия (кондопожская свита) является переотложенным; достоверность корреляции монотонных разрезов свиты обеспечивается за счет применения комплекса методов каротажа; зонды с гамма-источниками позволяют решить проблемы технологического опробования шунгизитового сырья.
5. Геолого-генетическая классификация ШНП и антраксолитов упорядочивает терминологию и позволяет точнее определить их место в существующих классификациях осадочных пород с ОВ.

Реализация результатов работы. Основные фактические материалы исследования вошли в отчеты по научным темам РАН: № 56 (В.И.Горлов, М.М.Филиппов и др., 1976), № 75, ч. 2 (М.М.Филиппов и др., 1986), № 103, ч. 2 (М.М.Филиппов и др., 1991), № 114 (Е.Ф.Дюкисев, М.М.Филиппов и др., 1995), № 152 (М.М.Филиппов и др., 1999); в отчеты производственных организаций – ПГО «Севзапгеология, ПО «Карелстройматериалы», трест «Росгеолнеруд»; им переданы рекомендации по применению новых методов опробования, которые использовались при разведке м-ний Мятрозера, Максого, Нигозера и включены в ТУ; в итоговый отчет (М.М.Филиппов и др., 1998) по проекту РФФИ №95-05-14662.

Апробация работы. Результаты исследований изложены в опубликованных работах, докладывались и обсуждались: на региональном совещании по проблеме «Методика петрофизических исследований геологических формаций докембрия Балтийского щита» (Петрозаводск, 1978), на «III всесоюзном совещании по геохимии горючих сланцев» (Таллинн, 1982), на «II Всесоюзном совещании по геохимии углерода» (Москва, 1986), на совещании «Геохимия, минералогия и литология черных сланцев» (Сыктывкар, 1987), на сессии С.-Петербургского госуниверситета (С.-Петербург, 1988), на всесоюзном совещании «Комплексное освоение минеральных ресурсов Севера и Северо-Запада СССР» (Петрозаводск, 1989); на международных симпозиумах – «Бассейны черносланцевой седиментации и связанные с ними полезные ископаемые» (Новосибирск, 1991), «Углеродсодержащие формации в геологической истории» (Петрозаводск, 1998); на международных конференциях – «Индустриальные минералы Балтийского щита и новые технологии» (Петрозаводск, 1993), «Закономерности эволюции земной коры» (С.-Петербург, 1996), «Мегаморфизм вулканогенно-осадочных месторождений» (Петрозаводск, 1996), «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 1997).

Различные аспекты работы в разное время обсуждались с геологами и геофизиками научных и производственных организаций. Весьма полезным был обмен мнениями по темам, затрагиваемым в диссертации, с В.И.Горловым, Я.Э.Юдовичем, К.И.Хейсканеном, С.В.Купряковым, Ю.К.Калининым, А.И.Голубевым, В.А.Мележиком, С.И.Рыбаковым, Н.С.Бискэ, А.Е.Ромашкиным, Д.В.Рычанчиком, В.Н.Кожевниковым, И.Б.Волковой, М.В.Богдановой, Св.А.Сидоренко, С.А.Кузьминым, А.И.Савицким, С.Я.Соколовым, Б.Н.Клабуковым, П.В.Медведевым, В.С.Нахабцевым, П.А.Вагановым, В.А.Мейером. Неосценимую помощь в сборе, подготовке и оформлении результатов исследования оказали сотрудники лаборатории геофизики ИГ КарНЦ РАН Р.С.Моторина, М.И.Павлова, В.И.Коршунова. Всем названным коллегам и помощникам автор искренне благодарен.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти частей (9 глав), заключения и списка литературы из 396 наименований; содержит 282 страницы машинописного текста, включая 78 рисунков и 65 таблиц.

Содержание работы.

Во введении дана краткая историческая справка по исследованиям ШНП Онежского синклинария, обоснована актуальность выбранной темы, цели и задачи диссертационной работы, сформулированы защищаемые положения.

Часть I. «Общие сведения о распространении пунитоносных пород и существующие взгляды на генезис пород и их месторождений». Глава 1. Стратиграфическая характеристика отложений нижнего протерозоя. ШНП нижнего протерозоя Онежской структуры в основном встречаются в людиковийском и калевийском надгоризонтах (2100–1950·10⁶ млн. лет). В людиковии в составе заонежской свиты в нижней подсвите горизонты ШНП появляются спорадически, в средней части их доля в разрезах достигает 50%, верхняя часть свиты почти не содержит ШНП. Разрезы средней подсвиты представлены вулканогенными, осадочно-вулканогенными и вулканогенно-осадочными типами. В подсвите выделяют две пачки, сформированные в течении двух циклов накопления ОВ. Каждый цикл начинается с туфов и ШНП (подпачки А); подпачки Б сложены доломитами, алевролитами и первично-глинистыми сланцами. В первой пачке выявлено 3 цикла, во второй – 6. Горизонты ШНП не выдержаны по мощности, иногда они замещаются туфоалевролитами, в ряде случаев их число может быть >9. По содержанию пунитового вещества (ШВ) породы и малоуглеродистые (ед. % C_{св}), и высокоуглеродистые (до

75–80%). По составу – это кремнистые, слюдястые, карбонатные, смешанные, нередко с большой концентрацией сульфидов. В пределах горизонтов выявлены крупные куполовидные складки с размером в плане до 700–800 м и с мощностью ШНП – до 120 м (м-ния и проявления ШП), которые детально изучены в пределах Толвуйской синклинали, хотя известны и другие места их проявления. Подсвета завершается своеобразным шунгит-лидгит-доломитовым комплексом. Заонежский вулканизм проявляется в виде лав основного состава, силлов и реже даек. Мощность силлов в подсвете достигает 200 м, лавовые покровы подчеркивают цикличность строения разрезов. Мощность подсветы 370–450 м. Верхняя подсвета состоит из двух циклов осадконакопления: основание – крупноритмичное переслаивание туфов, верх – алевролитов, туфоалевролитов, с ШВ, а также доломитов. Иногда встречаются туфоконгломераты с галькой и обломками ШНП. Мощность подсветы от 100 до 850 м.

Суйсарская свита в полном объеме представлена не на всей площади Онежского синклинория; в свиту включают плагиоклазовые, плагиоклаз-пироксеновые, пикритовые базальты и туфы с редкими прослоями малой мощности конгломератов, туфоконгломератов, туфопесчаников, туфоалевролитов и силицитов. В составе конгломератов встречены обломки ШНП, эффузивы верхней части свиты часто обогащены ШВ, которое проявляется в виде пятен. Мощность свиты 300–530 м.

Кондопожская свита калевия подразделяется на нижнюю и верхнюю подсветы; представлена конгломератами, гравелитами, песчаниками, алевролитами и аргиллитами (сланцами). Для свиты характерно ритмичное строение, в основании ритмов грубый материал, который постепенно сменяется более тонкими осадками. Обломки конгломератов – породы нижележащих свит, нередко ШНП; в цементе песчаников часто содержится ШВ в рассеянном виде или в форме линзочек, скоплений, пленок на поверхности отдельных зерен; ШВ обычно в цементе алевролитов и аргиллитов. Верхняя подсвета формировалась в относительно более спокойных условиях, в ней больше доля глинистой составляющей, соответственно, она выделяется меньшими значениями $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, более высокими содержаниями Al_2O_3 . Характерным репером средней части является горизонт алевролитов и алевропесчаников с антракослитовыми стяжениями. Корреляция разрезов свиты затруднена из-за монотонного чередования ритмов разной мощности без видимых реперных горизонтов. Содержание ШВ в породах – не более 3%, мощность – 530 м.

Глава 2. Эволюция взглядов на природу ШВ, ШНП и их м-ний. До 1879 г изучение ШНП было эпизодическим: работы Н.Я.Озерецковского (1812), А.А.Нартова (1798), И.К.Комарова (1842), Г.Н.Гельмерсена (1856). Используются термины: «олонецкая чернядь», «графит», «землистый антрацит», «глинистый сланец, изобилующий графитом». Известна полемика А.А.Иностранцева (1879) с К.И.Лисенко (1877) и П.А.Алексеевым (1878) о природе углеродистого вещества Шуныгского м-ния. В 1884 г Иностранцев А.А. вводит термин «пунгит – новый крайний член в ряду аморфного углерода». В 1914 г В.В.Аршинов провел аналогию между антраксолитами изверженных пород Крыма и «блестящей» разновидностью шуньгских жильных образований. Однако, термин «антрацит» продолжает использоваться и далее. Б.Ф.Мефферт (1919) считает ШП м-ния Шуньга морскими осадками, образованными за счет привноса углистого вещества, а «блестящий антрацит» – чистым углистым осадком. Тимофеев В.М. (1924) исследовал углеродистое вещество, встречаемое в пустотах и минералах диабазов о-ва Суйсарь, и жильные формы ШВ м-ния Шуньга, доказал их миграционное происхождение и провел аналогию с нефтями. Высказано предположение о битуминозной природе ШП. Крыжановский В.И. (1931) высказал мнение о том, что породы с ШВ образованы в результате воздействия диабазов на битуминозные отложения. Присутствие в ШП больших концентраций С, К, S, V, Cu, Zr, Ni объясняется наследованием состава ШВ от «живой клетки». Разведочные работы на Шуньгском м-нии ШП проведены в 1931–33 г.г. (Н.И.Рябов): ШП считают сапропелитами, а Ш-I – продуктами изменения углеводородной составляющей пород. ОВ накапливалось одновременно с глинистым материалом на дне мелководного водоема, вероятно, в прибрежной части моря, постепенно преобразовывалось в жидкие, легко подвижные и вязкие ОВ. Предполагается, что миграция ОВ наиболее явно проявилась при формировании антиклинальных складок. При увеличении давления выпележащих пород наиболее подвижные ОВ «выдавливались и поднимались из более уплотненных нижних слоев в менее уплотненные – верхние». Орлов Н.А. и др. (1934) установили связь Мо, Ni с ШВ, высказали предположение о прижизненном накоплении V и Ni морскими растениями и животными. В 1941 г. Б.Ф.Марфи, а затем К.Ранкама определили изотопный состав углерода жильного ШВ м-ния Шуньга. Сделан вывод о том, что ШВ образовано при участии организмов и что миграционные формы ШВ являются продуктом преобразования пелитовых сланцев с ОВ. П.А.Борисов (1956) считал, что накопление пород

проходило «в обстановке стоячих мелководных водоемов», где интенсивно развивалась примитивная жизнь, преимущественно водоросли. ОВ и минеральный осадок накапливались в «форме песчано-глинистых масс», «донные осадки постоянно обогащались растительными остатками богатой флоры» и превращались в «сапропели» и «битуминозные» породы; Ш-I – вторичный «минерал», вынесенный горячими растворами вместе с кальцитом, пиритом и гомбелитом из ШНП; породы названы осадочно-метаморфическими и отнесены к нижнему протерозою, разрез м-ния Шуньга назван шунгит-доломитовым комплексом. Все породы («шунгиты», по П.А.Борисову) по содержанию $C_{св}$ разделены на 4 группы: Ш-II – 60%, Ш-III – 35%, Ш-IV – 20%, Ш-V – 5–10%. Успенский В.А. и др. (1961), отнесли жильные включения ШВ в «углеродистых и кремнистых сланцах», в доломитах и в полостях между шпаровых лав к высшим антраксолитам, а по происхождению к нафтоидам-битумам разнообразного состава, образующимся при пиролизе ОВ сапропелитов в условиях контактового метаморфизма. Khavari-Khorosani G. et al. (1979) детально исследовали физические свойства «блестящего» шунгита м-ния Шуньга и пришли к выводу о том, что он является эпигенетическим пиробитумом с высоким уровнем метаморфизма ОВ, эквивалентным метаантрацитовой стадии углефикации.

Систематическое исследование ШНП началось в 1962 г. в ИГ КФАН ССР, (Ю.К.Калинин). Изучена возможность применения обожженных ШСП (шунгизита), проведены исследования по вовлечению ШП в различные технологические процессы. Материалы по геологии и физико-химическим свойствам ШНП включены в монографию «Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования» (ред. В.А.Соколов, Ю.К.Калинин, 1975). Утверждается, что существует тесная связь между $C_{св}$ и хемогенным алюмосиликатным материалом, обусловленная сорбированием ОВ, что нефть является «правеществом шунгита», а в ряду битумов асфальт-альбертит-керит-антраксолит шунгиты занимают крайнее положение. Предложена «химико-генетическая» классификация ШНП, в которой каждая разновидность делится на 3 типа: высоко-, средне- и малокремнистые, а по соотношению K/Na – на 2 подгруппы. Сорбционная гипотеза, по данным самих авторов, не объясняет высокое содержание $C_{св}$ в карбонатных породах, достигающее иногда 30%, в лидитах – до 12%. Эти примеры отнесены к исключениям, обусловленным метаморфизмом и миграцией углеводородов (УВ). В туфопесчаниках, алевролитах и сланцах (нигосеритах) отмечены «обломки ШП, порфирита и др.», ШВ присутствует в виде тонкой пыли в цементе, в виде оторочек

вокруг зерен, ступков и неправильных скоплений и обломков. Это очевидное противоречие устраняется в работе В.И.Горлова и др. (1977), путем выделения ШНП с переотложенным ОВ (кондопожская свита).

В 1984 г. впервые высказана идея об эндогенной природе ШВ (Ю.К.Калинин). Накопление шло в форме «силикатно-органического комплекса», образованного при взаимодействии «сложносилкатного вещества и шунгитоматеринских УВ». Концентрированные формы ОВ возникали при минимальном поступлении в осадок разбавителей (кремнезема, терригенного и пирокластического материала). Для доказательства гипотезы приводятся изотопные данные и состав пород: связь $\delta^{13}\text{C}$ с калиевым модулем и «строгая» зависимость между $\text{C}_{\text{св}}$ и алломосилкатами. В породах кондопожской свиты накопление «углеводородов» шло за счет сорбции глинистыми минералами. Антраксолитовые стяжения – следствие пересыщения сорбционной емкости грубозернистых отложений. Иванкин П.Ф. и др. (1987) рассматривают образование ШНП и залежей ШП как процесс замещения вулканогенно-осадочных пород УВ, поступающими в бассейн осадконакопления в результате активной мантийной дегазации. Шунгитизации подвержены терригенные, карбонатные, пирокластические, эффузивные и местами интрузивные породы; тела ШП «локализуются в бортах коробчатых синклиналей, ограничиваясь по восстанию разломами и ядрами узких приразломных антиклиналей»; малоуглеродистые породы – «пластовидные тела и субогласные зоны». По С.В.Купрякову и В.П.Михайлову (1988, 1996), «УВ типа асфальта», скапливающиеся в кровле очагов базальтовой магмы, по глубинным разломам поступали на дно морского бассейна; горизонты ШНП пород формировались при цикличном раскрытии подводящих разломов; локальные тела с высокой концентрацией асфальта образовывались вблизи от источников; формирование пород кондопожской свиты шло путем переотложения ШВ в разных формах.

В работах А.В.Сидоренко, а затем Св.А.Сидоренко и др. с 1963 г. ШНП отнесены к биолитогенным образованиям, доманикоидным формациям; доказательством служит состав битумоидов; изотопные данные; аналоги ШНП – современные сапропелевые осадки Черного моря, пермская формация Грин-Ривер и др. Первые микрофоссилии в лититах обнаружены В.И.Горловым в 1965 г.; Г.С.Калмыков (1974) подтвердил присутствие микроорганизмов в ШП (Ш) и сделал заключение об их сапропелевой природе. С.И.Жмур (1993, 1998) показал, что

источник ШВ – цианобактериальные маты (сообщества) – система с высокой биопродуктивностью, обеспечивающая накопление ОВ и его сохранность за счет быстрой литификации в пределах самого мата. В.И.Горлов (1984) считал, что накоплению высокоуглеродистых пород способствовали: вулканизм и активные поствулканические процессы, благоприятный температурный режим и фациальные условия осадконакопления. М-ния ШСП кондопожской свиты формировались вблизи от областей активного гипергенного разрушения заонежских ШНП; им создана первая геолого-генетическая классификация ШНП. В основе ее способ накопления ШВ: миграционное, первично-осадочное, переотложенное. По А.М.Ахмедову (1996), локальные тела ШП заонежской свиты образовались за счет накопления сапропелевых осадков в депрессиях стагнационных стратифицированных бассейнов; накопление «свободного углерода в форме разнообразных битумов» шло в супервосстановительных условиях с пассивной сульфатредукцией; распределение линз ШП в Онежском синклинории объясняется блоковым строением дна бассейна. Е.Б.Бондарь и др. (1987) проанализировали современными методами газовой хроматографии состав остаточных битумов и гидрогенизата ШНП и сделали вывод о том, что «высокая биопродуктивность фитопланктона ... была обусловлена переходом от атмосферы бескислородной к атмосфере окислительной», часть ОВ имеет бактериальное происхождение. В.Муске et al. (1987) считают, что ОВ сингенетичных сульфидов имеет бактериальную природу. Я.Э.Юдович с соавт. (1987, 1988 и др.) указывают на геохимическую родственность ШП и сапропелитов разного возраста. Накопление заонежских ШП по данным В.З.Негруца и др. (1998) связано с раннепротерозойским циклом развития эндо- и экзосфер Земли; оптимальные условия для хемогенно-биогенного накопления ОВ создавались в средней части цикла, когда возрастало содержание углекислого газа в атмосфере. В работах И.Б.Волковой и М.В.Богдановой (1983, 1985, 1988) возрождаются представления о возможной гумусовой природе ОВ.

Таким образом, огромный фактический материал в полном объеме никто не анализировал; уровень доказательств разных гипотез происхождения ШВ, ШНП и м-ний неравнозначен, часто одни и те же факторы трактуются по-разному; противоречивы взгляды на природу локальных тел ШП; излишне широко используется термин «шунгит»; ШНП не включены в общую систематику осадочных пород с ОВ.

Часть II. Исследование ШНП заонежской свиты с первично-осадочным ОВ. Глава 3. Генезис шунгитового вещества. Существуют объективные трудности изучения ОВ, находящегося на предрифтовой стадии карбонизации, поскольку многие генетические признаки утрачены. *Изотопный состав углерода* ШНП исследовался Б.Ф.Марфи (1941), К.Ранкама (1948), В.Мармо (1953), С.М.Катченковым, Н.М.Бутровым и др., (1971), Л.П.Галдобинной, М.Шидловски и др. (1984), М.М.Филипповым и др. (1993, 1994), А.М.Ахмедовым (1995). Четко проявляется тенденция увеличения содержания ^{12}C в заонежской свите снизу вверх по разрезу, а также на уровне пачек и даже отдельных пластов в составе второй пачки средней подсвиты. Миграционные шунгиты по $\delta^{13}\text{C}$ контрастно отличаются от ШНП заонежской свиты и слабо – от пород калевия. Антраксолиты и ШП из м-ния Шуньга, находящиеся в непосредственной близости, имеют значения $\delta^{13}\text{C}$ -44,4‰ и -41,7‰ соответственно. Это может служить веским основанием для отнесения антраксолита к α -нафтоидам (по В.А.Успенскому, 1961), мигрировавшим на короткие расстояния. Распределение $\delta^{13}\text{C}$ бимодальное, в обе области попадают и антраксолиты и ШНП, т.е. существуют материнские породы с обогащенным керогеном, породы с большой долей миграционного ОВ или со смешанным ОВ (остаточный кероген и миграционные УВ), состав миграционного ОВ был разным. Аналогичные результаты получены McKirdy D.M. et al. (1992) для углеродсодержащих сланцев серии Францевиль (Габон, 2 млрд. лет). Фракционирование изотопов углерода наблюдается в зоне влияния габбродолеритов и при образовании природных коксов. $\delta^{13}\text{C}$ ШП с сажистым ШВ – -43,2‰, т.е. газообразные УВ входили в состав ШВ некоторых ШНП, в т.ч. габбродолеритов. Ю.К.Калинин (1984) утверждает, что изотопное фракционирование углерода идет в эндогенном очаге под воздействием щелочных элементов – коэффициент линейной корреляции $\delta^{13}\text{C}$ и калиевого модуля ($\text{KM}=\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$) равен 0,89. Анализ изотопных данных не подтверждает эту связь. По $\delta^{13}\text{C}$ и КМ можно выделить: породы относительно более древние и метаморфизованные; породы 1-ой, частично 2-ой пачек средней подсвиты заонежской свиты, в которых часть УВ не покинули пласт, пачку, подсвиту; породы 2-ой пачки средней и верхней подсвит и калевия, в которых ШВ представлено в основном миграционным ОВ. Между группами существуют плавные переходы. Изотопный состав углерода ШП близок ОВ палеозойских и более молодых ГС (Л.А.Кодина и др., 1984).

Состав битумоидов ШНП исследован А.В.Сидоренко и др. (1971), З.А.Мишушиной и др. (1973, 1977), Е.Б.Бондарь и др. (1987), И.Р.Клессментом и др. (1988), В.Муске et al. (1987), А.Б.Соловьёвой и др. (1998). Отношение битумоидов А и С находится в пределах 0,03–0,36, выход от 0,06 до 0,96%, рост при увеличении $C_{св.}$. В битумоиде А преобладает метано-нафтенная фракция (до 81,5%), в большом количестве присутствуют кислородные соединения (алифатические структуры). Максимум нормальных алканов приходится на C_{15} , фитан преобладает над пристаном (1,22). В битумоиде С обнаружены жирные кислоты с длиной цепи C_9 – C_{24} , максимум на C_{18} , что характерно для липидов низших водных организмов. Среди конденсированных УВ обнаружены фенагртен, антрацен и др.; среди гетеросоединений битумоида С – акридин. В битумоиде В и в гидрогенизате основными являются производные дифенила, что объясняется циклизацией и ароматизацией алкановых цепей. В ШВ сингенетичных пиритов в битумоиде А отношение пристан/фитан равно 1,42, $n-C_{17}/i-C_{18}$ – 1,22, $n-C_{18}/i-C_{20}$ – 1,20; в гидрогенизате – равны 1,25, 18,9, 21,3, что подтверждает существование сульфатредуцирующих бактерий.

В составе ШВ пород и антраксолитов постоянно присутствуют Н, N, S, O, их концентрация близка ГС, нефтяным асфальтенам, находящимся на аналогичной стадии углесификации, а также V, Ni, Cl, S, Si, Na, Fe и др. в виде минеральной фазы, неравномерно распределенной в ШВ (роскоэллит, парагонит, пирит, миллерит, виоларит, сфалерит, халькопирит), размером 2–10 мкм (А.З.Зайденберг и др., 1996). Характер микровключений, их размеры и состав – достаточное основание для вывода об их образовании за счет распада металлоорганических комплексов, характерных для тяжелых нефтяных фракций. В шунгитовых и вмещающих породах обычны прожилки антраксолита, пленки серебристого графитоподобного вещества, миграционное ШВ нередко проявлено в прожилках кварц-пиритового состава и в зональных миндалинах того же состава с колломорфной структурой; в брекчированных разновидностях ШП – это прожилково-струйчатые выделения в цементе, обогащенные ШВ края обломков, своеобразные зоны пропитки. В координатах Н/С и N/С ШВ пород не всегда отличается от ШВ антраксолитов. Совпадение составов доказывает существование пород, насыщенных только миграционным ОВ; переходный тип ШВ – на смешанное вещество; при низких значениях Н/С и N/С ШВ можно считать остаточным (истощенным) керогеном. В координатах $\delta^{13}C$ и $C_{св.}$ (рис. 1) также можно уверенно выделить все названные типы ШВ. В залежах ШП с высокими значениями $C_{св.}$, Н/С и N/С

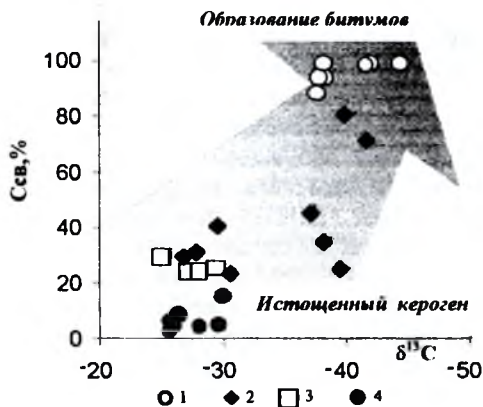


Рис. 1. Антраксолиты и шунгитовые породы в системе координат $\delta^{13}\text{C}$, $\text{C}_{\text{св}}$.

1 – антраксолиты, 2 – ШП из верхних и центральных частей залежей, 3 – ШП из периферийных частей залежей, 4 – вмещающие породы.

приурочены к центральным частям; ШВ здесь структурно менее упорядочено за счет миграционного ОВ, термовесовые экзопики по этой же причине более широкие, дисперсия коэффициентов отражения и их абсолютные значения заметно больше по сравнению с ШВ периферийных частей залежи. Итак, ШВ может быть представлено смесью остаточного керогена и миграционного вещества; остаточный кероген характерен для периферийных частей залежей, в их центральных

частях, как правило, ШВ смешанного состава, иногда с преобладанием миграционного ОВ; дисперсию изотопного состава углерода в пределах залежей можно объяснить присутствием в разных пропорциях остаточного и миграционного ОВ; гетероатомы входили в молекулярную структуру ШВ.

Геохимические признаки генезиса ШВ и его эволюция. Органическому веществу отводится важная роль в процессе накопления «биофильных» элементов Mo, V, Ni, Se, Hg, и др. (Я.Э.Юдович, 1987): концентрационная, барьерная, транспортная; ШП по содержанию малых элементов близки к доманикондам, однако при пересчете на $\text{C}_{\text{св}}$ они существенно обеднены ими. В ШП выявлено влияние процессов катагенеза и метаморфизма, нарушающих первоначальные связи элементов и их концентрацию. В качестве геохимического индикатора используется ртуть, известная высокой подвижностью и тесной парагенетической связью с ОВ. Минимальные содержания Hg – в габбродолеритах, вулканогенно-осадочных и хемогенных породах, максимальные – в ШП (соответственно 1,1; 5,3; $42,7 \cdot 10^{-6} \%$), в антраксолитах – $29,9 \cdot 10^{-6} \%$. В ШП содержание Hg зависит от состава минеральной основы, от $\text{C}_{\text{св}}$, от текстуры, от содержания эпитгенетических сульфидов, особенно Zn, Cu, Sb. На контактах с габбродолеритами из ШП идет вынос Hg, при метасоматозе ШП содержание Hg резко

снижается. По уровню содержания Hg ШП близки к типичным ГС (до 0,5 г/т), антраксолиты – к природным битумам (до 0,3 г/т).

Молибден. Связь Мо с $C_{св}$ ШП не строгая, в ШП-II – до 349 г/т, в лидитах – 10, доломитах – 4,3, в антраксолитах от 1,7 до 240 г/т. В IX горизонте ШНП содержание Мо выше, чем в других горизонтах; высокие содержания отмечаются и в туффилах 2-ой пачки, перекрывающей VII горизонт ШНП, что связано с присутствием сингенетических сульфидов. Различия между ШП и антраксолитом м-ния Шуньга невелики (240 и 303 г/т), что указывает на близость состава их ШВ, а контраст между разными антраксолитами подтверждает их разную первичную природу.

Ванадий в ШНП накапливается от 100 до 3000 г/т. В ШП м-ния Шуньга – от 877 до 2482 г/т, в антраксолите – 580 г/т. По Я.Э.Юдовичу и др. (1990), основная доля V попадает в осадок из поровых и наддонных вод, ОВ при этом играет роль геохимического порфиринового и гуматного барьера. В ШП, по Н.И.Рябову (1932), существует связь между содержанием V и $C_{св}$. Ванадиевая специализация обусловлена широким развитием пород основного состава.

Никель в ШП м-ния Шуньга имеет концентрацию от 89 до 475 г/т, в антраксолитах до 980 г/т, что свидетельствует о более прочной связи Ni с миграционным веществом, чем V (отношение V/Ni в ШП >1, в антраксолитах <1). Предполагается, что Ni попадает в ОВ также за счет порфиринового барьера на стадии диагенеза. Н.А.Орлов и др. (1934) считают, что никель приурочен к той части ОВ, которая была способна мигрировать на незначительные расстояния. Действительно, в антраксолитах, не имеющих четкой связи с потенциальными материнскими породами, содержание Ni 21 г/т.

Уран. В ШП ($C_{св}$ 26–46%) вероятный уровень концентрации U 13,4–26,6 г/т, т.е. близок к ГС с терригенной и туфогенной минеральной основой. ШП м-ния Шуньга ($C_{орг}$ – 65%) содержат до 87 г/т U; корреляционная связь между U и $C_{орг}$ получена лишь для карбонатсодержащих ШП, которые приурочены к подошве горизонтов и слабо затронуты процессом брекчирования; гранулометрический состав осадков является одним из главных факторов накопления U в ШНП, из ШП в зоне контактов с интрузивными породами идет вынос U, часть его осаждается как в самих ШП на некотором удалении от контакта, так и в габбродолеритах. Все ШНП заонежской свиты имеют $Th/U < 1$.

Селен. В ШП различных горизонтов содержание Se от 2,0 до 79 г/т, в лидитах – 0,6, доломитах – 0,3, в антраксолитах от 0,2 до 6,9 г/т, в габбродолеритах – 0,5 г/т. Повышение концентрации Se

обычно для ШП с алломосиликатной основой, связь $Se-C_{св}$ не корреляционная, в ШП м-ния Шуьнга ($C_{св} - 65\%$) содержание Se 7,7 г/т, что объясняется тем, в них высока доля миграционного ОВ; повышение содержания Se в ШП сопровождается увеличением Zn , As , Sb , Co , Cu , Hg , Au . При формировании ШП проявляется седиментационный, литологический и эпигенетический факторы концентрирования Se .

Антракосолиты Онежского синклинория известны в виде тонких линзовидных скоплений, не имеющих видимой связи с определенным горизонтом ШП (Шуьнга); в виде жил в самих ШП и во вмещающих доломитах, алевролитах (Максово, Шуьнга, Чеболакпа); в жёздах – концентрически скорлуповатые образования, отлагавшиеся после кристаллизации кварца (п-ов Суйсарь). По содержанию V , Ni , Co , Zn , Th , U , Mo , As , Se (табл. 1) можно выделить проявления по степени дифференцированности исходного состава (α - и β -нафтоиды, по В.А.Успенскому и др., 1964). Состав ШП м-ния Шуьнга позволяет рассматривать их в качестве материнской породы для антракосолитов этого м-ния.

Таблица 1

Содержание элементов-примесей в нафтоидах с разной степенью дифференцированности исходного состава, г/т

Сорг. %, месторождение	V	Ni	Mo	Co	Zn	Th	U	As	Se	Hg
Антракосолит (98,7%), п-ов Суйсарь	19	21	1,7	0,9	4,4	0,02	0,2	4,0	0,2	0,4
Антракосолит (96,5%), Шуьнга	561	980	240	20	260	0,2	2,6	220	2,9	0,3
ШП-II (66,3%), Шуьнга	850	315	303	31	28	3,1	45	425	7,7	0,8

Физические признаки генезиса ШВ основаны на представлениях И.И.Аммосова (1987) и Я.Э.Юдовича и др. (1988) о том, что и на заключительных стадиях карбонизации ОВ сохраняются признаки предыдущих стадий, «структурная память». ШВ по оптическим и структурным свойствам относят к антрацитово-метаантрацитово-стадии метаморфизма. По В.В.Ковалевскому (1994), ШВ условно делится на некристаллическое изотропное и анизотропное. По рентгеноструктурным данным (А.Д.Фофанов, 1998) ШВ – это плоские и изогнутые графитоподобные сетки, хаотически смещенные относительно друг друга, в которых часть узлов вакантна. Размытая линия рефлекса 002 ШВ характерна и для ГС,

битумов, коксов, что объясняется малыми размерами областей когерентного рассеяния, искажениями в решетке, которые не исчезают при обработке до 2000°C и более. Предполагается, что помимо графитовой существует еще низкоупорядоченная и труднографитируемая (основная) фазы. Первую из них связывают с остатками структур алифатического ряда (Т.Ф.Уен, 1961). По данным А.Н.Сафронова и др. (1988), в антраксолите м-ния Шуньга, примерно, 40% углерода имеет $d_{002} = 3,45 \text{ \AA}$, 33% – $3,55 \text{ \AA}$, 27% – «случайная сетка». Существование вакансий в структуре ШВ, гофрированность сеток, наличие труднографитируемой фазы, вероятно, связано с присутствием в исходном ОВ алифатических УВ, гетероатомов и порфиринов. Пиронафтоидная природа антраксолитов п-ова Суйсарь и тектонафтоидная м-ния Шуньга проявляется в степени дефектности структур: $I_{10}/I_{10\Phi}$ 3,6 и 1,7; $I_{002}/I_{002\Phi}$ – 4,6 и 6,0; $d_{002} = 3,54$ и $3,52 \text{ \AA}$. Суммарное содержание Н, N, O, S у них 1,23 и 2,46%; V, Ni, Mo, As, U, Co (г/г) 61 и 1437 (!). В спектрах комбинационного рассеяния антраксолита 2 полосы 1276 см^{-1} и 1589 см^{-1} (Н.П.Юшкин, 1994), первая совпадает с полосой искусственных стеклоуглеродов, вторая – с графитами; первая фаза преобладает.

Для ШВ характерна глобулярная надмолекулярная структура, т.е. в исходном ОВ были гибкие линейные молекулы, способные сворачиваться в клубки. Такая структура обычна для ГС и для преобразованных битумов. По оптическим и рентгеноструктурным данным ШВ может отнести к мезофазе с жидкокристаллической структурой, характерной для коксов. Это определяет анизотропию электрических, магнитных и оптических свойств. Срезы веществ с мезофазной структурой похожи на структуры гумусовых углей. В природных условиях мозаичная структура битумов образуется при 200–300°C (И.И.Аммосов, 1987), однако неграфитируемость ШВ не позволяет оценить палеотемпературы преобразования только по структурным характеристикам. С.О.Фирсова и др. (1985) оценивают предельные температуры по эндо- и экзоэффектам термограмм ШВ. Предлагается (А.Л.Дербасова, М.М.Филиппов, 1991) использовать графики термоэкстракции ртути: основной максимум для ШП с разной минеральной основой находится в интервале 330–390°C. В качестве геотермометра можно использовать данные ЭПР. Для ШВ количество парамагнитных центров (N) около $4 \cdot 10^{19}$ спин/г, что близко к значениям, характерным для коксов и выше, чем у метаантрацитов и графитов ($2,2 \cdot 10^{18}$ и $0,5 \cdot 10^{18}$). При нагреве ШВ плавные изменения N начинаются при $T=250^\circ\text{C}$ и резкие при 400°C

(В.И.Касаточкин, 1978). Сигнал ЭПР ШВ плавный и широкий, т.е. области делокализации электронов малы, дисперсия их размеров велика; это характерно для радикалов с плоскими или линейными π -сопряжениями сапропелитов. Коэффициент ароматичности ШВ<1. Дисперсия структурных характеристик ШВ зависит от теплового воздействия интрузий, от характера взаимодействия первичного ОВ с минеральными фазами, от крупности частиц. В региональном плане вариации структурного состояния ШВ определяются долей интрузивных пород в разрезах заонежской и суйсарской свит.

Глава 4. Природа минеральной составляющей ШНП, источники вещества, признаки взаимодействия с ОВ. В ШП корреляционная зависимость наблюдается между Al_2O_3 и TiO_2 (0,71); Al_2O_3 и K_2O (0,82); TiO_2 – K_2O (0,78), Fe_2O_3 – S (0,90), Fe_2O_3 – TiO_2 (0,75), TiO_2 – S (0,67), CaO – MgO (0,74), что обычно для глинистых и карбонатсодержащих осадочных пород. На Максовском м-нии намечается связь $C_{св}$ с оксидами Al , K , Ti лишь там, где доля SiO_2 <50%. Состав пород меняется под влиянием интрузий, процессов брекчирования, метасоматоза. Для распознавания первичной природы ШП использованы модульные диаграммы Я.Э.Юдовича и др. (1987), модули Ф.Д.Петгиджона (1981), А.А.Предовского (1970). ШП соответствуют кремнистым породам нормального состава (слабоглинистым силицитам, глинисто-кремнистым сланцам), это морские пелитовые достаточно зрелые осадки, образованные при разрушении основных пород; в состав глинистого материала входили гидрослоды и хлорит. По методике О.М.Розена (1970) сделан пересчет химического состава ШП; доля глинистых минералов, кварца, полевых шпатов и карбонатов для второй пачки соответственно равна 19,5; 66,8; 3,5; 4,8%; в первой пачке – 18,9; 22,7; 32,1; 13,4%. Значимые корреляционные связи $C_{св}$ с компонентами первичного осадка не выявлены, коэффициенты корреляций $C_{св}$ –кварц, $C_{св}$ –глинистые минералы максимальны при низких содержаниях $C_{св}$. Это указывает на присутствие в ШП ОВ, свободного от минеральных примесей, вероятно, миграционной природы.

ШНП заонежской свиты в целом можно отнести к вулканогенно-кремнисто-карбонатной формации, отдельные пачки имеют явные признаки вулканогенно-кремнистой, вулканогенно-карбонатной и терригенной ассоциаций. В докембрийских вулканогенно-углеродистых ассоциациях источник кремнистого материала – гидротермальные растворы либо гальмиролиз пепла (Э.Дегенс, 1967). В эндогенной гипотезе Ю.К.Калинина (1984) одним из доказательств природы ОВ является «стабильность

предельных значений $L/C_{\text{св}}$, прямая связь между L и C , где L – «сложные алюмосиликаты», рассчитываемые как $L=3,8$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$); утверждается что L возрастет при переходе от хемогенных пород к терригенным, а $C_{\text{св}}$ падает. Пересчеты состава ШП такую связь не подтверждают. В средней заонежской подсвите накопление ОВ более активно шло в периоды поступления в осадок пеплового материала (1-я пачка) и во время интенсивной гидротермальной (или фумарольной) деятельности (2-я пачка). Эти особенности известны и для черносланцевых толщ Украинского щита и др. (Я.Э.Юдович и др., 1988).

Традиционные методы петрографии при изучении ШП не эффективны. Л.А.Богдановой (1967) методами углепетрографии установлены точечные вкрапления ШВ в минеральной массе, бесформенные примазки (пленки), линзообразные включения, волокна, выявлена анизотропия ШВ, аналогичная гелифицированному веществу антрацитов. В ШП минеральные примеси представлены мелкими рассеянными вкраплениями кварцевых, слюдяных частиц и пирита. ШВ создает микроструйчатую картину, схожую с некоторыми сапропелевыми и гумусовыми углями. И.Б.Волковой и др. (1985) выявлены линзовидные и ячеистые выделения ШВ, сходные с растительными структурами гумусовых углей. ШП часто имеют флюидальную макро- и микроструктуру. На м-нии Шуньга Н.И.Рябовым задокументированы структуры обтекания веществом ШП будинированных доломитов, а также участков ШП с относительно более низким содержанием $C_{\text{св}}$. В залежах ШП обычны скрытые (шунгит-шунгитовые) брекчии, состоящие из остроугольных обломков, сцементированных ШВ; по ним образуются шунгит-кварцевые брекчии, в которых цементом служит мелко- и среднезернистый кварц с ШВ; обломки покрыты пленкой ШВ, их края перистые. ШВ как массивных, так и брекчиевидных разновидностей имеет комковатую структуру. Однородные непросвечивающие изометричные сгустки ШВ, отделяются друг от друга цепочками микроструйчатых выделений кварца. Внутренняя структура сгустков неразличима. Участки ШП флюидальной текстуры несут признаки пластичных деформаций.

На микроскопических снимках ШП прослеживается развитие микроструктур кремнезема от коллоидных к кристалломорфным. В метаколлоидно-глобулярной структуре глобулы кремнезема окружены оторочками ШВ, при зарождении столбчатых образований (парных глобул, агрегатов) наблюдается отжатие ОВ к границам агрегатов. В метасубколлоидной структуре оторочки ШВ фрагментарны, блоки обособлены друг от

друга порами, ШВ локализовано в канавках, разделяющих блоки, в виде глобул. Кристалломорфная структура обычна для трещин, о бывшей связи с ОВ напоминают округлые ямки на поверхности граней, это отпечатки глобул ШВ; Оно заполняет пространство трещины между кристаллами. На ряде снимков наблюдается хлопьевидное ячеистое строение глобул кремнезема, наследуемое от стадии коагуляции насыщенных растворов SiO_2 . Микроструктура глинистой (слоистой) составляющей ШП может быть ламинарной. Оторочки ШВ видны на боковых сколах микроагрегатов и на базальных плоскостях, иногда это ленты или глобулы. ОВ в первично-глинистых минералах сохраняется дольше, чем в органо-кремнистых комплексах. В процессе гидрослюдизации глинистых минералов формируется кремковая структура ШП, а новообразованный аутигенный кремнезем выделяется в виде относительно крупнозернистого идиоморфного кварца, заполняющего промежутки между сгустками органо-минерального вещества, прожилки и миндалевидные выделения. Таким образом, *слабая раскристаллизованность* кремнистой составляющей ШП обусловлена присутствием ОВ; его пленки блокировали процесс старения гелей и последующую кристаллизацию кремнезема. В диагенезе это была рыхлая, легкая, пластичная масса, сохраняющая свои свойства длительное время. Первично-глинистая компонента ШП сохраняет признаки взаимодействия с ОВ. Сорбция ОВ шла преимущественно на базальных поверхностях сеток слоистых минералов (монтмориллонита, каолинита и т.п.); ОВ препятствовало превращению глинистых минералов в гидрослюды, а глинистые минералы предохраняли ОВ от бактериального воздействия (эффект замедленного диа- и катагенеза органоглин), т.е. длительное время сохраняется их высокая пластичность, низкая плотность и вязкость, вплоть до этапа МК₃–МК₄.

Глава 5. Диапировая модель формирования м-ний ШП. ШП, как правило, приурочены к изометричным антиклинальным складкам с размерами до 800 м и мощностью до 120 м. Подобные структуры известны только среди заонежской свиты, они хорошо изучены в Толвуйской синклинали (м-ния Максова и Зажогина). Выявлены и в разной степени изучены перспективные залежи ШП: Калейская, Мельничная и др. В аналогичных синклиналях известны залежи ШП – Чеболакшская и др.

В 1994 г. (Филиппов М.М.) впервые предложена гипотеза, в которой куполовидные тела ШП формируются в несколько этапов. Сначала накапливаются сапропелевые илы, содержащие ОВ, водный кремнезем, глинистые минералы, карбонаты, терригенный и пирокластический материал. В диагенезе идет взаимодействие ОВ

с кремнеземом, глинистыми минералами и, в меньшей степени, с карбонатами, т. е. первый этап концентрирования органоминерального вещества – образование органоглин. После литификации осадка и накопления перекрывающих пород относительно более плотных и менее вязких, чем в горизонтах с ОВ, создаются условия гравитационной неустойчивости. Свободное ОВ и органоглины в этих условиях «всплывают» сквозь покрывку, т. е. формируют диапировые структуры. В этом процессе идет обособление наиболее легкого материала. Третий этап – обогащение локальных объемов купольных структур миграционным ОВ (УВ).

Гравитационно неустойчивая система способна к саморазвитию. В исследовании таких структур широко используется экспериментальное и аналитическое моделирование, картирование природных, прежде всего соляно-купольных, образований. Создана теория диапирового процесса, изучены формы тел, этапы развития, зависимость скорости роста складок, их амплитуды от исходных параметров питающего слоя и перекрывающих пород. Диапиры развиваются сначала в виде равномерно расположенных валов (антиклиналей), которые параллельны оси вмещающей синклинальной структуры, затем на валах формируются каплевидные тела. Расположение таких тел не хаотичное, для них выделяется доминирующая длина волны (расстояние между центрами куполов), зависящая от мощности питающего слоя и отношения его вязкости и перекрывающей толщи. В зависимости от реологических свойств системы (слой и покрывка) развитие диапиров может приостанавливаться на стадии формирования куполов, штоков, или завершаться образованием диапировой шляпы (Х.Рамберг, 1985).

Основные признаки диапировых структур на м-ниях ШП Толвуйской синклинали: они размещаются на антиклинальных складках 3-го порядка; купольные постройки расположены в пространстве равномерно; Максовское м-ние ШП – это антиклинальная бескорневая складка с выраженной краевой синклиналью и основным гребнем; между соседними залежами ШП сформирована антиклинальная складка перпендикулярная оси Толвуйской синклинали; внутренняя зональность купольных структур (рис. 2) выражается в содержании $C_{\text{св}}$ и в отношении нормативного кварца (Q) и мусковита (Mu), имеет характерные структуры типа «купол в куполе», которым соответствуют дополнительные гребни.

Оценка исходной мощности и плотности питающего горизонта (VI горизонт), перекрывающих пород, их вязкости

сделана с учетом поправочных коэффициентов на гравитационное уплотнение, дегидратацию, потерю ОВ, рассчитанных по данным В.Н.Холодова (1997). На завершающей стадии диагенеза (начало формирования куполов) мощность питающего слоя могла быть 70–84 м, плотность около 1,8 г/см³, мощность перекрывающего слоя – до 920 м и средневзвешенная плотность 2,75 г/см³. На стадии позднего диагенеза ШП имели коагуляционные и пластификационно-коагуляционные дисперсионные структуры. На высокой стадии уплотнения и литификации их вязкость могла быть в пределах 10⁸–10⁹ Па·с, такие породы способны к пластичному течению с динамической вязкостью менее 800 Па·с. Вязкость перекрывающих пород могла быть от 10¹⁴ до 10²⁰ Па·с в зависимости от их состава (алевролиты, базальты). Фиксируемое разделение в купольных структурах кремнистых ШП от первично-глинистых и карбонатных позволяет утверждать, что в диапировом процессе шла дифференциация материала по плотности. Органо-глинистые соединения имели меньшую плотность, затем, по мере увеличения плотности, были органо-кремнистые глины и карбонатные породы с ОВ.

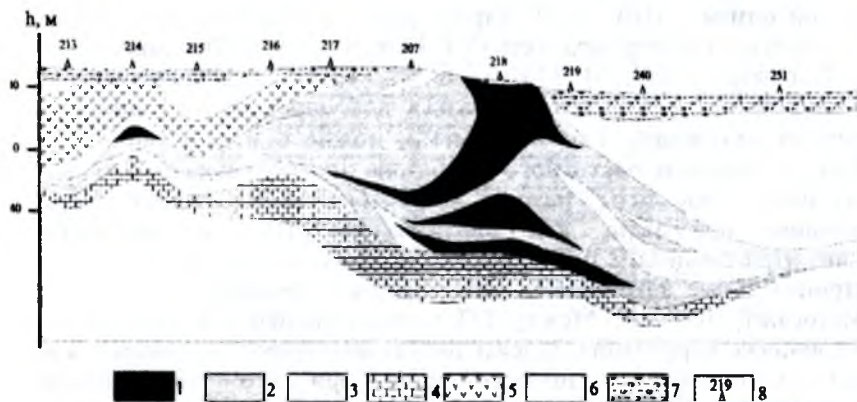


Рис. 2. Разрез Максиковской залежи.

1–3 – содержание C_{Si} : 1 – >29%, 2 – 24–29%, 3 – <24%; 4 – карбонатные породы, «подушка»; 5 – вулканиты; 6 – вмещающие породы разного состава; 7 – четвертичные отложения; 8 – разведочные скважины.

При определении общих закономерностей формирования куполов питающий слой рассматривается как однородное вещество. Для объяснения внутреннего строения куполов учитывается разное поведение основных составляющих питающего слоя. Методами численного моделирования (F.Selig et al, 1965, 1966;

Х.Рамберг, 1983) проведена оценка доминирующей длины волны для системы куполов, развивающейся по питающему (VI) горизонту. Рассмотрена упрощенная двухслойная модель с жестким основанием и трехслойная модель с двумя изгибающимися поверхностями. В первой модели для $h_2=70\div84$ м и отношения вязкости $\mu_1/\mu_2=200-300$ расстояние между соседними куполами могло быть в пределах 1378–1568 м. Вторая модель дает значение 1600–2000 м, что указывает на то, что μ_1/μ_2 было <200 и $h_2 \leq 80$ м.

Для уточнения центров купольных структур, по которым частично была ранее получена геологическая информация (Калейский, Подсосонье и др.), а также для подтверждения доказательства существования системы купольных структур выполнены наземные исследования методами электро- и магниторазведки. Контрастность физических свойств пород заонежской свиты в основном связана с аномальным содержанием в них $S_{св}$: ШВ электрохимически активно, является хорошим проводником электрического тока. Проявления ШП отмечаются в потенциальных полях – гравитационном и магнитном в связи с широким развитием пород основного состава и благодаря диамагнетизму ШВ. ШП характеризует относительно низкая плотность и теплопроводность (Т.С.Игнатьева, Н.Т.Кищенко, 1974; С.Я.Соколов, 1990; М.И.Голод и др., 1978). Электромагнитное зондирование может использоваться для определения мощности рыхлых отложений, а по величине ρ_k можно судить о типе ШП. При расширении частотного диапазона можно изучать и более глубинные элементы разреза. Профилирование может быть успешно применено для картирования ШП с высокими концентрациями ШВ под наносами рыхлых отложений. Над ШП отрицательные потенциалы естественного электрического поля достигают 1000 мВ. Между ЕП и содержанием $S_{св}$ существует устойчивая корреляция. Залежи шунгитовых пород проявляются в виде понижений магнитного поля при его оптимальном сглаживании. Средняя величина поля возрастает над закрытыми участками на 50 нТл, однако, несмотря на закрытость, интенсивность поля над вулканогенной частью разреза в среднем почти на 70% выше, чем над горизонтами шунгитовых пород. Центры аномальных понижений магнитного поля совпадают с участками залежи, где мощность горизонтов шунгитовых пород максимальна. Обнаженные части залежи, совпадающие с максимальной мощностью шунгитовых пород, по величине комплексного параметра (произведение нормированных значений ΔT , ΔU и ρ_k) в 3–4 раза превышают вмещающие породы. Найден

центр слабо изученной Калейской залежи шунгитовых пород, выявлены детали строения участков Подсосонье и др. Так, участок Митроновский по данным геологического картирования сложен габбродолеритами, однако по геофизическим материалам габбродолериты занимают лишь южную часть участка, имеют тенденцию плавного обложения зоны, сложенной шунгитоносными породами. Расчетка локального участка подтвердила присутствие шунгитовых пород. Расстояние между соседними структурами, находящимися на одном валу, оказалось равным 1450 м, т.е. имеет близкое к расчетному значение доминирующей длины волны.

Строение Шунгского месторождения шунгитовых пород абсолютно не похоже на «классический» вариант купольных залежей (Максово и др.). В диапировой модели месторождение рассматривается как элемент сохранившейся диапировой шляпы. Подтверждением служат: гофрированность пластов шунгитовых пород, резкие границы с доломитами и лидитами, ветвление и пережимы, непараллельное залегание нижнего и верхнего пласта, будинированные включения доломита, закономерное увеличение $S_{св}$ в гипсометрически приподнятых частях складок разного порядка, флюидалные макро- и микроструктуры ШП. Диапировая шляпа образуется при потере «плавучести» вещества питающего слоя или при достижении жесткого упора. В качестве такого уровня мог быть контакт доломитов и шунгитоносных пород, которые обладали контрастной плотностью и вязкостью. Зарождение подобных структур видно и на примере Максовского м-ния (см. рис. 2), где более легкое вещество образует грибообразное тело, которое при благоприятных условиях может формировать диапировую шляпу. Локальная аномалия ΔU в юго-западной части водораздела оз. Путкозеро и Валгмозеро отождествлена с местом сочленения диапирового штока и шляпы. На м-нии Шунгского породы максимально насыщены ШВ (до 80%), а отношение Q/Mu не превышает 0,6, в то время, как в Максовской залежи – от 0,7 до 1,5; это подтверждает завершение дифференциации вещества в диапировом процессе. В породах м-ния максимальна доля УВ. Изотопный состав углерода ШП отражает степень дифференциации органоинеральных комплексов и участие свободных форм ОВ в образовании ШП: вариации $\delta^{13}C$ на м-нии от -30,08 до -41,7‰. В наиболее выраженной форме проявился процесс образования высокоуглеродистых пород за счет выдавливания (экструзии) наиболее легкого органоинерального вещества. Такие породы предлагается называть экструзивными, тем самым выделяя их среди типичных доманикоидных пород.

В диапировой модели не требуется, как в других гипотезах, жесткой пространственной связи тел с тектоническими разломами, особой форм и обязательных локальных активных источников поступления ОВ, высокой биопродуктивности в докембрии. Породы с большим содержанием ОВ формируются в процессе дифференциации органоминеральных комплексов и, частично, за счет обогащения миграционным ОВ, т.е. в течении нескольких этапов; ШП генетически являются особым типом пород, который ранее в литологии не рассматривался. Находит свое объяснение близкое к равномерному расположение известных тел ШП, развивающихся в условиях «тиражирования» гравитационной неустойчивости (система с доминирующей длиной волны), т.е. модель предсказывает местонахождение неизвестных тел ШП, в т.ч. в форме штоков. Эти данные следует учитывать при проектировании системы буровых и геофизических работ; она должна быть нацелена на выявление антиклиналей (валов) и затем на обнаружение купольных структур; шаг наблюдений необходимо соотносить с расчетами ведущей длины волны предполагаемой системы куполов. Зональность строения м-ний ШП, обусловленную процессами полидиапиризма, можно выявить лишь при детальном опробовании пород на C_{Σ} .

Глава 6. Ядерногеофизические методы определения шунгитового углерода. Углерод (C_{Σ}) является основным полезным компонентом ШП, который в ряде производств жестко нормируется. При разведке м-ний ШП применялся химический метод определения C_{Σ} и термография. Относительная среднеквадратическая ошибка (S_r) по данным внутреннего контроля составила 2,6% в классе содержаний C_{Σ} 20–30% на дробленных пробах и 4,6% – при анализе разных половинок керна. Внешний контроль дает ошибку 7,2%; арбитражный контроль, проведенный методом сжигания пробы в токе кислорода, – 5,5%, т.е. метод занижает содержание C_{Σ} . Возможная причина – часть углерода в процессе мокрого окисления переходит не в CO_2 , а в метан или угарный газ, которые не улавливаются; не исключено влияние дисперсности как ШВ, так и минеральных частиц, что затрудняет удаление карбонатов на первом и окисление $C_{орг}$ – на втором этапе анализа за счет эффектов взаимного обволакивания. По нашим данным, воспроизводимость термографии – 6,9% (S_r), сходимость с данными химического анализа – 4,9% (S_r , класс содержаний 15–50%). Случайная ошибка растет при увеличении Fe_2O_3 и CaO . Методы опробования на C_{Σ} не экспрессны, например, методом термографии за смену можно определить 2–3 пробы.

Обзор ядерногеофизических методов для определения зольности углей и ГС, приведенный в диссертации, позволяет оценить их метрологические характеристики при определении $S_{\text{св}}$ ШП. Зольность углей методом радиационного захвата нейтронов определяют с ошибкой 1,4–2,8% (абс.) при содержании золы 30,8%. На результаты измерений оказывают влияние плотность пород, содержание водорода, элементный состав горючей и негорючей частей угля, физические условия измерений, например, состояние стенок скважин и др. ИНАА позволяет определить зольность с погрешностью 1,5% (абс.) при ее содержании 30–65% (Г.С.Возжеников и др., 1968). В абсорбционном гамма-методе (ГМ) с использованием двух потоков разной энергии и с коррекцией на влияние Fe минимальная ошибка составляет 0,56% при зольности 19,2%. При измерении рассеянного излучения под малыми углами с поправками на переменную плотность проб ошибка составила 1,3% (абс.) при среднем содержании золы 25% (R.A.Fookes et al., 1977, 1983). В гамма-гамма-методе (ГГМ) обычно используется источник ^{238}Pu . Минимальная ошибка определения зольности угля 0,13–2% при ее содержании от 3 до 50% (Л.П.Старчик и др., 1983). В методах с использованием спектрометрии рассеянного излучения средняя погрешность составила 5% (абс.) в диапазоне ее содержания 5,3–32,0% (В.А.Мейер и др., 1979). В методе «критической энергии» точность определения золы – 1,5% (абс.) в интервале ее содержания от 7 до 58% (J.Charbucinski et al., 1982).

При опробовании ШП интегральный вариант ГГМ с источником ^{241}Am без дополнительной коррекции дает $S_{\text{г}}=3,4\%$ при среднем содержании $S_{\text{св}}$ около 30%, ошибка воспроизводимости – 0,21%, предел обнаружения – 4,1%. С источником ^{238}Pu $S_{\text{св}}$ рассчитывается по уравнению регрессии, куда входит интенсивность суммарного рассеянного излучения (N_s) и содержание Fe и Ca, определяемые по их флуоресцентному излучению. Среднеквадратическое расхождение между ядерногеофизическим и геологическим (химическим) методами ($S_{\text{г-г}}$) равно 1,87% (абс), $S_{\text{г}}=8,8\%$. В модифицированном варианте интегрального метода с рентгеновской трубкой (анод Ge, аппаратура БАРС-3) для повышения чувствительности дополнительно использовался цинковый селективный фильтр, позволяющий уменьшить вклад когерентной составляющей рассеянного излучения; для учета влияния Fe использован известный способ внутренней компенсации (J.R.Rhodes, 1962), когда уменьшение N_s , обусловленное ростом содержания Fe, компенсировалось добавкой флуоресцентного излучения Fe. Доля этого излучения задается толщиной фильтра. Условие компенсации

выполняется при содержании Fe_2O_3 в ШП до 3%. Ошибка анализа составила 10,4% (S_r), класс содержаний $C_{\text{св}}$ 15–50%, Fe_2O_3 – до 5%, CaO – до 5%; систематическая ошибка выявлена только в классе до 15% и содержании $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 5\%$, что объясняется эффектами перекомпенсации; статистическая, аппаратная ошибка и ошибка оператора в сумме составляют 0,52% $C_{\text{св}}$ ($S_r = 2,1\%$). Предел обнаружения равен 1,28% $C_{\text{св}}$.

Способ определения $C_{\text{св}}$ по интенсивности только некогерентно рассеянного излучения. В аппаратуре СПАРК-1 использовалась трубка с Ni анодом. Минимальное значение $S_r = 4,6\%$ получено для проб, содержащих $C_{\text{св}}$ от 15 до 50%, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 5\%$, $\text{CaO} < 5\%$. Для анализатора БАРС-3 (Ge анод) оценивались варианты способа на порошковых пробах и на пиленом керне. Использован дифференциальный детектор (фильтр – Zn и мишень – Cu). Поправки на влияние Fe и Ca рассчитывались по интенсивности флуоресцентного излучения. Ошибка $S_r = 7,17\%$ при $C_{\text{св}} = 0–50\%$ и $S_r = 3,7\%$ для $C_{\text{св}} = 15–50\%$. Систематическая ошибка пренебрежимо мала. При измерении поверхности пиленого керна уровень ошибок оказался ниже ($S_r = 6,25\%$, $C_{\text{св}} = 0–50\%$, среднее 25,1%), что объясняется гладкой поверхностью керна и осреднением данных по 4–5 измерениям.

Способ определения $C_{\text{св}}$ по отношению интенсивностей (R) когерентно и некогерентно рассеянного мягкого рентгеновского излучения впервые применен для определения зольности бурых углей. При средней зольности 40% $S_r = 2,5\%$. По расчетам Ю.Н.Пака (1985), полученным без учета эффектов аномальной дисперсии рассеяния и по приближенным формулам для массовых дифференциальных коэффициентов, чувствительность метода к зольности углей растет с уменьшением энергии излучения и снижается при увеличении зольности; это снижение проявляется уже при содержании золы около 25%; отмечается также слабая зависимость отношений от влажности угля и содержания Fe в золе; с возрастанием энергии излучения чувствительность к Fe растет; при увеличении зольности и уменьшении содержания Fe повышается влияние его вариаций. Другой вывод сделан в работе L.S.Dale et al (1987): расчеты для K-излучения хрома (5,4 кэВ) и измерения на углях с зольностью 2,85–42,27% показали, что с повышением содержания золы чувствительность метода растет. Наименьшее влияние оказывают вариации Mg, Al, Si, S; с ростом содержания золы влияние Ca и Fe уменьшается.

Отношения интенсивностей когерентного и некогерентного излучения для сложного по составу вещества рассчитаны по формуле (L.S.Dale et al, 1987):

$$R \cong \sum_i C_i / A_i \cdot F(\frac{\sin \theta / 2}{\lambda}, Z_i)^2 / r \cdot \sum_i C_i / A_i \cdot S(\frac{\sin \theta / 2}{\lambda}, Z_i),$$

справедливой для модели изолированных атомов, в предположении близости (равнства) энергии первичного и некогерентного рассеянного излучения (K.P.Champion et al., 1966). C_i – весовое содержание i -го элемента; θ – угол рассеяния; λ – длина волны первичного излучения; $r = [\lambda(\lambda + \Delta)]$ – фактор отдачи (Δ – комптоновский сдвиг); $F(\frac{\sin \theta / 2}{\lambda}, Z_i)$ – атомный форм-фактор i -го элемента, $S(\frac{\sin \theta / 2}{\lambda}, Z_i)$ – функция некогерентного рассеяния i -го элемента. Функции некогерентного рассеяния рассчитаны с применением интерполяции третьей степени, а значения функции когерентного рассеяния – по таблицам (D.T.Cromer et al., 1975) с поправками на эффекты аномальной дисперсии. Получены значения $R(Z)$ для энергий 5,4 (Cr K_α), 6,4 (Fe K_α), 7,5 (Ni K_α), 8,0 (Cu K_α), 17,4 (Mo K_α), 22,1 (Ag K_α) кэВ и углов рассеяния 90, 105, 120° (рис. 3а). Видны два участка слабой зависимости R от Z («плато»). Для Cr K_α , например, это две группы элементов Li, Be, B, Al, Si, S, P. Наличие «плато» объясняется особенностями волновых функций, описывающих энергию электронов атома. Положение этих участков, а также градиент функции в их пределах и ширина не остаются постоянными при изменении λ . С ее ростом происходит смещение обоих участков в сторону элементов с

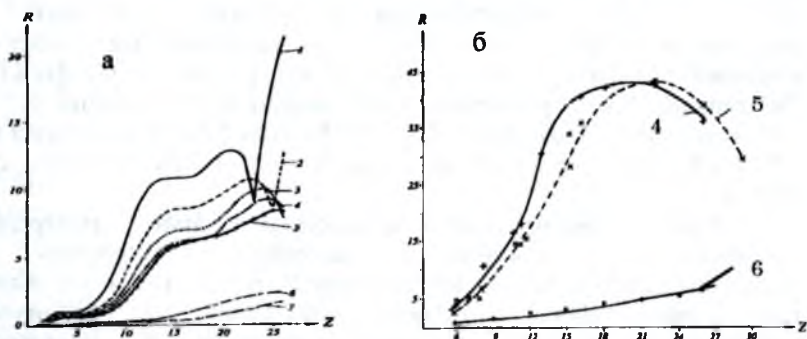


Рис. 3. Расчетные (а) функции $R(Z)$ и экспериментальные (б) для K_α -излучения: 1 – Cr, 2 – Fe, 3 – Co, 4 – Ni, 5 – Cu, 6 – Mo, 7 – Ag, $\theta=105^\circ$.

большим Z , увеличивается градиент и сужается область относительной независимости R от Z . Функция $R(Z)$ имеет скачки, обусловленные эффектом аномальной дисперсии. При больших углах $R(Z)$ растет, увеличивается наклон функции в диапазоне $Z=6÷16$.

Расчеты R в зависимости от состава искусственных смесей свидетельствуют о том, что с ростом энергии излучения чувствительность к $C_{св}$ ШП падает, увеличение зольности ШП сопровождается ее ростом. Выбирая энергию излучения можно уменьшить влияние Fe и Ca. Расчеты R сделаны и для основных породообразующих минералов ШП: кварца, хлорита, серпидита, талька, полевого шпата и доломита, по величине R они отличаются незначительно. Следовательно, их вариации не будут оказывать большого влияния на точность определения $C_{св}$. В ШП возможны эффекты компенсации в случаях, когда минералы с большим R будут эквивалентно замещаться минералами с меньшими R . Максимальные значения R у пирита (7,18 для K_{α} Ni). Например, $C_{св} - 0,77$, кварц – 2,95, тальк – 2,77, серпидит – 3,0, полевошпат – 3,2, доломит – 2,55, кальцит – 3,22 при энергии K_{α} Ni. Экспериментальные графики $R(Z)$ подтверждают основные особенности расчетных данных (рис. 36). Значения R для основных минералов ШП хорошо совпадают с теоретическими данными.

При определении $C_{св}$ ШП лучшей устойчивостью к помехам оказалось уравнение регрессии вида $(a_1 - a_2 \cdot R + a_3 \cdot Fe)$, где Fe – отношение интенсивности K_{α} излучения Fe к интенсивности некогерентно рассеянного излучения; $S_{я-г} = 1,13\% C_{св}$ (при $C_{св} - 25,6\%$), $S_r = 3,8\%$; воспроизводимость анализа – 2,8% (отн). В анализаторе БАРС-3 некогерентная составляющая выделялась с помощью Zn-фильтра и Cu-мишени, когерентная – Ge-фильтр, Zn-мишень. Для порошковых проб минимальное значение $S_r = 5,4\%$ получено для выборки с $C_{св} = 15-50\%$ (ср. 32,4%); для класса 0–50% $C_{св}$ (ср. 23,5%) $S_r = 10,6\%$; на керне $S_r = 6,2\%$ (класс 0–50% $C_{св}$, ср. 29,1%).

Итак, самый простой и экспрессный вариант – измерение интенсивности некогерентно рассеянного излучения с самокомпенсацией мешающего влияния Fe и Ca; этот метод имеет наибольшие ошибки и область применения его ограничена условиями внутренней компенсации влияния Fe и Ca. Вариант с использованием ^{238}Pu менее экспрессный, экспозиция – 500 с при использовании источника активностью $3,7 \cdot 10^9$ Бк, точность метода лишь незначительно превышает точность предыдущего варианта. Методы с выделением составляющих рассеянного излучения

отличаются наибольшей точностью и меньшей экспрессностью. Для анализа требуется 3–4 параметра. Варианты с R всегда предпочтительнее, уровень ошибок, особенно систематических, при выходе за границы интервала 20–50% $C_{св}$ значительно ниже. Варианты методик для сканирующего спектрометра СПАРК-1 с использованием R в качестве главного параметра во всех выборках и классах содержания (за исключением класса до 15% $C_{св}$) превосходят по своим метрологическим характеристикам варианты с использованием $I_{нк}$. Точность и «устойчивость» вариантов, реализуемых с аппаратурой СПАРК-1 и БАРС-3, сопоставимы.

Часть III. Исследование ШНП с перекристаллизованным ОВ. В докембрийском образовании осадков с перекристаллизованным ОВ, вероятно, могло быть в крупных масштабах: большие объемы накопления первично-осадочного ОВ; активная тектоническая деятельность, способствующая выводу на эрозионный уровень блоков, сложенных породами с ОВ; низкие концентрации кислорода в атмосфере, препятствующие окислению ОВ и его потере; высокие скорости седиментации в районах активной вулканической деятельности.

Глава 7. Геолого-петрографические признаки генезиса пород кондопожской свиты. На территории центральной и юго-западной части Онежской мульды вулканогенно-осадочные породы свиты составляют шесть синклинальных структур второго порядка: Мягрозерскую, Кондопожскую, и др. Строение структур очень схожее: ШНП приурочены к северо-западным замковым частям; во всех структурах в основании разреза зафиксированы конгломераты с галькой подстилающих базальтов заонежской свиты, сланцев, алевролитов, карбонатных и ШП; снизу вверх по разрезу происходит закономерная смена грубозернистых шунгитосодержащих туфопесчаников на алевролиты и пелитовые сланцы с увеличением доли сланцев к кровле пачек.

Форма ШВ в породах, является петрографическим признаком их перекристаллизованного генезиса: вещество в составе окатанных и неокатанных обломков разной размерности вплоть до пылевидной примеси в хлорите, бесформенные густки и нитевидные скопления, приуроченные к границам прослоев. Прослеживается процесс формирования осадочных пород за счет терригенного материала, источником которого могли послужить залежи ШП заонежской свиты. В процессе их разрушения вскрывались также ловушки миграционного ОВ (битумондов), которое еще сохраняло свою пластичность и сорбировало на себе инертный материал, постепенно окислялось и теряло плавучесть (современные стяжения антраксолитов). Породы имеют признаки

русловых фаций и фаций пересыхающих дельт: косослоистые серии, асимметричные знаки ряби, трещины усыхания и т.п. Закономерности формирования осадочного цикла и особенности распределения ШВ в породах фиксируются при каротаже скважин (КС, ГК, МЭП, ТК). Выделено 5 геолого-геофизических реперов, в основном совпадающих с границами пачек и подсвиг. Данные каротажа подтверждают отсутствие известной для обычных осадочных пород закономерности роста содержания ОВ в ряду «песчаник – алевролит – глина», т.е. растворенная форма ОВ в период осадконакопления отсутствовала.

Глава 8. Состав ШНП и геохимические признаки генезиса ШВ. Закономерности формирования вулканогенно-осадочного разреза нижней части кондопожской свиты детально исследованы в Мунозерской структуре (Мягрозерское м-ние ШНП). Здесь выделены три пачки (А, Б, В; в пачке Б дополнительно выделены три подпачки Б₁₋₃). Снизу вверх вплоть до подпачки Б₃ плавно растет содержание SiO₂, Al₂O₃, K₂O, падает FeO, MgO, CaO, Na₂O, что отражает увеличение доли первично-глинистого компонента и снижение – вулканогенного. Пачка В начинает новый цикл осадкообразования, поэтому указанная тенденция изменения состава прерывается.

Породы свиты хорошо диагностируются, что исключает необходимость сложных пересчетов состава пород. Отношение Al₂O₃/SiO₂ (~0,30) указывает на низкую зрелость осадков, т.е. на их песчано-глинистую природу. Высокие значения титанового модуля (до 0,12) подтверждают предположение о том, что первичный осадок образовался преимущественно за счет продуктов разрушения пород основного состава и что в пачке А доля вулканогенного материала существенно больше, чем в пачке Б. Модули Al₂O₃/Na₂O и K₂O/Na₂O указывают на низкую степень химического выветривания осадочного материала пачки А, подпачек Б₁ и Б₂, которые формировались, скорее всего, за счет физического разрушения пород. По этим модулям Б₃ контрастно выделяется на фоне нижних горизонтов (14,1 и 2,61), что указывает на присутствие хемогенного материала. Карбонатный модуль, достаточно четко делит разрез на пачки (подпачки). Наконец, модуль K₂O/Al₂O₃ свидетельствует о низком содержании в породе глинистого компонента и о вхождении К и Al в разные минералы. Модульная диаграмма, построенная по методике Я.Э.Юдовича и др. (1987), показывает, что они сильно отличаются от нормальных осадочных образований, породы подпачек А и Б по составу близки базальтам заонежской свиты.

Для всех разновидностей пород характерны низкие концентрации Mo, As, U и, наоборот, высокие – Sc, V, Cr, Ni; содержание ШВ не вносит принципиальных изменений в уровень накопления малых элементов; отношение $Th/U \gg 1$, оно коррелирует с долей вулканогенной (или терригенной) компоненты, т.е. ОВ практически не оказывало влияния на накопление малых элементов, оно является аллохтонным. По составу малых элементов породы разреза почти не дифференцируются. В составе низозерского антраксолита много минеральных примесей; по распределению редких земель это вещество терригенного происхождения.

Таким образом, доказательствами терригенного происхождения ШВ служат: закономерная локализация ШВП в синклинальных структурах второго порядка; идентичность изменения гранулометрического состава пород с ШВ и остального терригенного материала в осадочном цикле; снижение содержания ШВ в породах вне связи с циклами вулканизма; контрастное распределение ШВ в отдельных прослоях, отражающее как тектоническую активность региона, так и неравномерную скорость накопления осадков; геохимические признаки, свидетельствующие о низкой реакционной способности ОВ; отсутствие связи между содержанием ШВ и первично-глинистого материала; терригенные минеральные примеси в стратифицированном антраксолите и форма его проявления; изотопный состав углерода.

Глава 9. Определение качества шунгизитового сырья инструментальными методами. Технологический метод опробования с использованием прямого обжига щебня дорогой и трудоемкий. Предлагается использовать инструментальные методы.

Гамма-метод (М.М.Филиппов и др., 1982, 1985). В вулканогенно-осадочных породах кондопожской свиты увеличение первично-глинистого материала сопровождается ростом ее радиоактивности. Содержание К закономерно растет снизу вверх по разрезу; для U и Th характерны низкие содержания, что обусловлено присутствием значительного количества основного вулканогенного материала. Общая радиоактивность пород определяется преимущественно калием, коэффициент линейной корреляции $r=0,90 \pm 0,09$. Выполнено сопоставление результатов технологического испытания рядовых проб керны м-ния Мягрозера и данных о содержании в пробах калия (C_k). Коэффициент линейной корреляции между насыпной плотностью шунгизита (γ) и C_k в исходной пробе равен 0,85; корреляционная связь значимая. По

уравнению регрессии вида $y = 808 - 240 \cdot C_k$, рассчитаны средние значения и их среднеквадратичные отклонения y и C_k для промышленных горизонтов K_1, K_2, Na_1, Na_2 : 359 – 59, 244 – 22, 317 – 49, 412 – 72 кг/м³ и 1,93 – 0,45, 2,28 – 0,29, 1,70 – 0,44, 1,54 – 0,48%. Среднеквадратичная ошибка определения y составила 25,8%. C_k не отражает влияние всех факторов, определяющих качество сырья.

Установлено, что ошибки опробования с использованием приведенного уравнения возникают в случаях, когда ШНП переслаиваются с бесшунгитовыми или когда ШВ под действием гипергенных процессов окислено. Сероцветы и пестроцветы значительно увеличивают y , однако, в этих породах C_k может быть высоким. В ШНП, которые являются кондиционным сырьем, $C_{св}$ 0,2–1%, а удельное электрическое сопротивление – 0,1–250 Ом·м. Окисление ШВ ведет к увеличению ρ_k . При сохранении в породе ШВ не менее 0,2% ухудшение качества не наблюдается. Таким образом, по величине ρ_k можно выявить интервалы ШНП, которые переслаиваются с сероцветными или с пестроцветными породами. Предлагается вести опробование путем измерения C_k и ρ_k пород. Применение способа позволяет определять качество сырья с относительной среднеквадратичной ошибкой не более 15%.

Исследованная зависимость между C_k пород и y , а также тесная корреляционная связь общей радиоактивности пород и C_k , являются основой для широкого применения ГМ в интегральном варианте; он более экспрессный и экономичный. Оценены возможности ГК и других методов каротажа при исследовании скважин, где породы окислены. Зоны окисленных пород хорошо выделяются по резкому увеличению электрического сопротивления и уменьшению электродных потенциалов. Появление измененных пород в разрезе не исключает выявление геолого-геофизических реперов и решение задач корреляции разрезов. ГМ может быть эффективно использован и для оценки качества сырья при эксплуатации м-ний: в наземном варианте он позволяет выявить блочность м-ния, картаж взрывных скважин дает информацию о качестве отдельных блоков, что может служить основой для их селективной отработки и обеспечивает выпуск сырья высокого качества; в результате уменьшится количество рекламаций и штрафных санкций, сократится объем опробования шпелни, а значит, и трудозатраты на лабораторные испытания проб. С помощью ГК реальной становится избирательная отработка м-ний.

Гамма-гамма-метод (М.М.Филиппов и др., 1989). Характер переслаивания сланцев, алевролитов, карбонатов оказывает определяющее влияние на качество сырья. ГМ не дает такой

информации с требуемой детальностью, поэтому и точность количественных определений насыпной плотности шунгизита не может быть высокой; метод не позволяет определять другие показатели качества – содержание вредных карбонатных примесей и оптимальную температуру обжига сырья. Для преодоления этих недостатков разработана модификация микро-гамма-гамма метода (мГГМ). В мГГМ использован источник гамма-излучения ^{241}Am . Условия коллимации выбраны такими, чтобы на легких средах регистрировались преимущественно однократно рассеянные кванты, а на относительно более тяжелых их вклад был бы минимален.

В приближении однократного рассеяния дифференциальное уравнение для плотности потока вторичных квантов (далее – локальный поток dI_2), возникающих в объеме в результате взаимодействия первичного гамма-излучения с веществом и достигших детектора, определялось соотношением (Г.А.Иванович и др., 1985).

$$dI_2 = I_0 B \frac{1}{r_1^2 \cdot r_2^2} \exp(-\mu_1 l_1 - \mu_2 l_2) dV,$$

где I_0 – активность источника; B – коэффициент преобразования первичного излучения во вторичное; r_1 , r_2 – расстояние от элементарного объема dV до источника и детектора соответственно; μ_1 , μ_2 – линейные коэффициенты ослабления первичного и вторичного излучения; l_1 , l_2 – путь первичных и вторичных квантов в исследуемой среде. Значение коэффициента B для некогерентно (B_n) и когерентно (B_k) рассеянных квантов:

$B_n = \rho(Z/A)L_A d\sigma_n / d\Omega$, $B_k = \rho(Z/A)L_A d\sigma_k / d\Omega$, где ρ – плотность среды; Z и A – атомный номер и массовое число; L_A – число Авогадро; $d\sigma_n / d\Omega$ и $d\sigma_k / d\Omega$ дифференциальные сечения некогерентного и когерентного рассеяния, отнесенные к одному электрону. Для условий опробования (точечный источник и детектор над плоской границей раздела) рассчитаны локальные и интегральные потоки некогерентно рассеянного излучения источника ($E=60$ кэВ) от различных по составу ШНП. Локальные потоки существенно меняются в зависимости от расстояния источник-детектор и от глубины погружения излучающего слоя; влияние длины зонда сказывается на глубине до 1 см; при большом зонде dI_2 в верхних слоях имеет два максимума: вблизи детектора и вблизи источника, по мере погружения излучающей площадки или уменьшения длины зонда максимумы сближаются; для глубоко

залегających слоев (> 1 см) максимум расположен на расстоянии от детектора, равном $2/5$ длины зонда. Погрешность измерений минимальна для глубины рассеивающего объема 0,5–1,5 см. Линейное разрешение определяется диаметром коллиматоров или шагом перемещения.

Возможности мГГМ изучены в процессе разведки м-ния Мятрозера. Выделены два фациальных типа сырья: породы с тонким и равномерным переслаиванием сланцев и алевролитов, с тонким и средним неравномерным переслаиванием сланцев, алевролитов и карбонатных разновидностей пород. Типы сырья отличаются по величине γ шунгизита, менее уверенно – по потерям при кипячении и оптимальной температуре обжига сырья. Исследован керн 29 скважин (1390 пог. м, уступные и рядовые пробы) и небольшое количество рядовых проб Нигозерского м-ния. Деление интервалов опробования на фациальные типы можно сделать по вариационным кривым I_s ; они отражают литологический состав пород и выявляют относительно большую однородность сырья первого типа.

Для уступных проб (10 м) выборка состояла из 64 интервалов, в которых количество измерений мГГМ на интервале определялось выходом керна. Расчетное уравнение регрессии, связывающее γ , интенсивность рассеянного излучения (\bar{I}) и коэффициент вариации интенсивности (K_s), имеет следующий вид: $\gamma = 480,8 - 0,214 \bar{I} + 2,41 K_s$. По контрольной выборке ($n=41$) $S_{\gamma-\gamma} = 24,2$ кг/м³ при $\gamma = 299$ кг/м³, $S_r = 8,24\%$. Систематическая ошибка отсутствует. Собственная ошибка технологического опробования 33,3 кг/м³. Ошибка по рядовым пробам (до 3 м) составила 37,6 кг/м³. Следовательно, разведка месторождений ШНП может базироваться на применении мГГМ как единственного метода опробования сырья.

Задача определения потерь при кипячении ($пк$) по данным мГГМ решалась аналогично. $пк$ зависят от содержания карбонатов, их $Z_{\text{эф}}$ максимальны для разреза (16,2÷16,6), т.е. по данным измерений I_s на интервале опробования можно выделить участки, которые соответствуют карбонатсодержащим породам $I_s < I_k$, где I_k – интенсивность рассеянного излучения для карбонатных пород. Доля таких участков по отношению к длине интервала и равна $пк$. По основной выборке рассчитано уравнение регрессии, связывающее $пк$ и параметр I_k/I_s . Ошибка $S_{\gamma-\gamma} = 0,44$ при среднем значении $пк = 0,89$ ($S_r = 52,5\%$) сравнима со значением $S_{\gamma-\gamma}$ (50,4%); величина $S_{\gamma-\gamma} = 0,7\%$ также намного меньше $S_{\gamma-\gamma}$, т.е. все

приведенные материалы свидетельствуют о том, что мГГМ является более точным по сравнению с принятым методом определения *пнк*.

Проанализированы возможности опробования по плотности пород; по магнитной восприимчивости; поляризуемости, фиксирующей количество и неоднородность распределения ШВ в породах; по электродным потенциалам, позволяющим оценить распределение ШВ по разрезу и характер переслаивания пород на интервале опробования.

Часть IV Классификация шунгитоносных образований. В классификации П.А.Борисова (1956) и антраксолиты, и ШНП названы шунгитами (I, II, ...V в зависимости от содержания $C_{св}$). В «химико-генетической классификации» 1975 г. (Ю.К.Калпин и др.), кроме содержания $C_{св}$, в качестве ведущего признака используется химический состав пород. В усовершенствованной классификации (1984) сохраняется деление пород на разновидности в зависимости от содержания $C_{св}$ (II–V). Минеральная составляющая пород подразделяется на хемогенную, терригенную и смешанную – хемогенно-терригенную. Породы II–III разновидности преимущественно имеют хемогенный состав, III–IV – хемогенно-терригенный, IV–V – терригенный за исключением лидитов, которые отнесены к пятой разновидности с хемогенной основой. В геолого-промышленной классификации ШНП в качестве ведущих признаков используется: содержание $C_{св}$, сложных силикатов, общего и свободного кремнезема и некоторые модульные характеристики – III типа и 2 сорта пород определяют области их промышленного использования. В геолого-генетической классификации В.И.Горлова (1984) прослеживается преемственность с классификацией П.А.Борисова: сохранен принцип деления на разновидности (I–V) по содержанию $C_{св}$. Высокоуглеродистые образования I–III разновидностей с $C_{св}$ 25–99% называются шунгитовыми породами; среднеуглеродистые (IV разновидности, $C_{св}$ 6–25%) – шунгитистыми, малоуглеродистые (V разновидности, $C_{св}$ до 5%) – шунгитсодержащими. Ведущий признак – способ накопления ОБ: первично-осадочное, миграционное и переотложенное. Миграционное ОБ – только битумы (антраксолиты).

В новой классификации отсутствуют названия пород или антраксолитов вида «шунгит-I», «шунгит-II» и т.д; термин «шунгит» сохраняется лишь за миграционными или миграционно-переотложенными битумами (высшими антраксолитами). Породы и битумы делятся на 4 группы (табл. 2). I – породы с первично-осадочным ОБ, максимальные содержания $C_{св}$ не >15%, наиболее характерные – до 10%. Минеральный состав может быть

Таблица 2

Классификация шунгитоносных пород и антраксолитов

Группа	Характеристика ОВ и степень его концентрирования (C _{св} , %)	Предлагаемое название	Вероятные аналоги
I	<i>ОВ сапропелевого типа, сингенетичное</i> – слабоконцентрированное (до 5) – умеренно концентрированное (5-15)	<i>Сапропелитовые породы</i>	Доманикоиды Доманикиты
II	<i>ОВ смешанного происхождения: сапропелевое сингенетичное, миграционное в виде УВ, оставшихся в материнской породе, миграционное (перемещенное, выжатое) в составе органоминеральных соединений</i> – слабоконцентрированное (до 5) – умеренно концентрированное (5-20) – сильноконцентрированное (20-80)	<i>Сапробитумолитовые породы</i> Максовиты (экструзивные сапробитумолиты)	Баженовиты Черные сланцы формации Мичигамм (?)
III	<i>ОВ миграционное (нафтоиды, нафтиды)</i> – слабоконцентрированное (до 5) – умеренно концентрированное (5-15) – локальные проявления антраксолитов (пиро- и тектонафтоидов, возможно, нафтидов) (85-97)	<i>Битумолитовые породы</i> <i>Битумолиты</i> (высшие антраксолиты, шунгиты)	Нефтяные коллекторы разного состава и происхождения
IV	<i>ОВ переотложенное</i> – умеренно рассеянное (0,5-2,5 редко до 5) – локальные проявления антраксолитов (>50)	<i>Переотложенные сапробитумолитовые породы</i> Нигозериты, мягрозериты <i>Переотложенные битумолиты</i> (высшие антраксолиты, шунгиты)	Проявления битумов в осадках кембрия и ордовика Прибалтики

кремнистым, первично-глинистым – алломосиликатным, карбонатным, смешанным с различной долей вулканогенного материала (пирокластики, пепла). Формы проявления ШВ – послойное рассеянное тонкодисперсное ОВ, подчеркивающее микрослоистую текстуру пород. II – ОВ в породах смешанное: первично-осадочное, экструзивное – выжатое вместе с некоторыми компонентами осадка из первичного слоя в процессе развития складок нагнетания, и миграционное. Первично-осадочное ОВ – это и реликты первичного слоя, и само экструзивное ОВ, перераспределенное в пределах слоя, дифференцированное по плотности. Миграционное ОВ может быть как из самого слоя, так и из других горизонтов. Породам с экструзивным ОВ свойственны высокое содержание $C_{св}$, пелитовая структура, отражающая малые размеры частиц ОВ и минерального компонента, их генетическую прочную связь (сорбционные и химические связи, характерные для органоглин). III – породы и природные битумы, в которых ОВ только миграционное. Это породы бывших нефтяных ловушек (коллекторов). Содержание ШВ в них зависит от пористости (и проницаемости) пород на момент развития миграционных процессов. Форма проявления ШВ – межзерновая. В эту же группу включены антраксолиты (пиро- и тектонафтоиды). IV – образования, в которых ОВ является пересотложненным, т.е. входит или в состав терригенных частиц или захоронено в осадке в виде сгустков вязких битумов. Породы разных групп, характеризуют определенную *стадию развития* ОВ: начало накопления в осадке; перераспределение в пределах слоя в составе органо-минерального вещества; миграцию ОВ, представленного УВ; пересотложение ОВ (регрессивная стадия). Иерархия образований поставлена с «головы на ноги»: все классификации начинались с антраксолитов (шунгитов-I), хотя они появляются лишь в катагенезе.

В Онежской структуре наиболее широко представлены породы I-й гр. Основные запасы высокоуглеродистых пород ($C_{св} > 15\%$) связаны с крупными купольными структурами. Масштабы проявления пород III гр. до настоящего времени не установлены. Породы IV гр. развиты в пределах участков, наиболее близких к областям сноса терригенных осадков. В I гр. состав пород зависит от фациальных условий осадконакопления и жизнедеятельности сине-зеленых и других водорослей, давших ОВ; во II гр. разнообразие состава обусловлено различиями пород питающего слоя и степенью дифференцирования органо-минеральных составляющих, в III гр. состав пород зависит от их коллекторских свойств на момент миграции УВ (трещиноватость, пористость, проницаемость) и от условий, способствующих

удержанию УВ в ловушках. В IV гр. формирование пород зависит от состава разрушаемых пород, в т.ч. с ОВ, и от фациальных условий накопления осадков.

Для высокоуглеродистых пород, сформированных за счет дифференциации вещества по плотности в диапировом процессе, предлагается термин «максовит», поскольку аналоги таких пород пока не найдены. Породы IV гр., используемые для производства шунгизита, традиционно называются нигозеритами и мягрозеритами. «Шунгит» – это синоним высших антраксолитов нафтоидного ряда. Для ограничения сферы использования термина «ШВ» предлагается сохранить его для обозначения ОВ пород. Можно исключить и этот термин, заменяя его на более точный – «сапропелевое ОВ», «остаточный кероген», «истощенный кероген» или «миграционное ОВ», «битумолитовые породы» и т.п.

В V части приведены данные о возможных экологических последствиях переработки ШП заонежской свиты и ШСП кондопожской свиты.

Заключение

Изучение наиболее важных в практическом отношении ШНП и их месторождений, впервые выполненное с привлечением геолого-геофизических материалов, позволяет сделать следующие выводы.

1. Огромные запасы докембрийского шунгитового углерода, сконцентрированные в Онежской мульде, несомненно, относятся к разряду уникальных, однако обоснованная аналогия между черными (и горючими) сланцами разного возраста и ШП с первично-осадочным ОВ, снимает некоторый ореол загадочности с явления, часто называемого в литературе «шунгитами Карелии». Близость пород к сапропелитам проявляется в формационной принадлежности тех и других к вулканогенно-кремнисто-углеродистой, вулканогенно-карбонатно-глинисто-углеродистой ассоциациям. Основные доводы абиогенной гипотезы – функциональная связь $\delta^{13}\text{C}$ ШВ и КМ, C_{org} и сложных алюмосиликатов – в процессе анализа фактических данных не подтвердились. Основания для биогенной гипотезы: палеонтологические, изотопные; геохимические, биогеохимические, физические представляются достаточно прочными. Впервые удалось наметить основные этапы развития ОВ, в частности, массовое появление миграционных УВ, стимулированное теплом интрузивных и эффузивных пород. Миграция ОВ была, по-видимому, многоэтапной. Сначала – перераспределение в пределах пластов во время и после образования локальных антиклинальных

складок нагнетания (диапиров), в апикальных частях которых и концентрировались миграционные УВ, участвуя таким образом, в формировании залежей ШП. Затем миграционное ОВ проникало и за пределы горизонтов ШП, о чем свидетельствуют различные формы антраксолитов в породах заонежской, кондопожской и других свит, т.е. миграция носила региональный характер и это дает право относить Онежскую структуру к древней нефтеносной провинции. При анализе масштабов накопления и перераспределения ОВ очень важно исследование пород с перееотложенным ШВ (кондопожская свита), которое попадало в осадок в результате разрушения более древних залежей ШП. Признание этой самостоятельной линии формирования ШНП позволит более корректно вести расчеты по накоплению ОВ в докембрии в пределах Онежской и других структур, поскольку при перееотложении часть ОВ теряется.

2. Существуют признаки диапировой природы залежей ШП (максонитов): структурные, литологические, изотопные и др. Выявлена дифференциация пород по содержанию ОВ и по плотности, обогащение верхних частей куполов УВ. При благоприятных условиях формируется диапировая шляпа – локальное, субогласное тело с высокой концентрацией ОВ. Диапировая модель предсказывает существование систем куполов с характерным расстоянием между ними, что очень важно для прогноза и ведения поисков и разведки м-ний ШП. Модель открывает перспективу обнаружения залежей ШП в форме штоков.

3. Геофизические методы исследования дают новую информацию, которую традиционными методами получить либо невозможно, либо достоверность ее недостаточна: а) повышают достоверность корреляции разрезов; могут заменить традиционные методы опробования шунгизитового сырья; их метрологические характеристики, экспрессность существенно выше принятых на практике методов; б) разведочная геофизическая и буровая сеть должна создаваться с учетом выявленных закономерностей формирования системы купольных шунгитоносных структур. При разведке купольных структур геофизические методы позволяют уточнить их контуры и с необходимой детальностью и точностью провести опробование пород на $C_{св}$. При разработке м-ний ШП ядерного геофизические методы дают возможность изучать качество сырья ($C_{св}$, однородность по $C_{св}$) в конкретном эксплуатационном блоке, а при опережающем опробовании позволяют планировать выпуск продукции стабильного качества.

4. Создана классификация ШНП и антраксолитов; основная масса ШВ абноморфная с реликтами биоморфной структуры;

компонентный состав ШВ пород можно отнести к коллоальгиниту и к битуминиту. Предложенная классификация упрощает поиски аналогов ШНП и тем самым помогает глубже понять закономерности накопления и преобразования ОВ в докембри; она предлагает способ исключения многозначных терминов, используемых в науке для ШНП и протерозойских битумов.

Основные результаты исследования опубликованы

— в коллективных монографиях и в отдельных изданиях:

1. Иванюкович Г.А., Куликов В.Д., Филиппов М.М. Расчет и применение зондов для исследования шунгитоносных пород гамма-гамма методом. Петрозаводск, 1985. 48 с.
2. Калинин Ю.К., Филиппов М.М., Капутин Ю.Е. и др. Качество и эффективность использования шунгизитового сырья Карелии. Петрозаводск, 1988. 147 с.
3. Филиппов М.М., Голубев А.И., Медведев П.В. и др. Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / Под ред. М.М.Филиппова. Петрозаводск, 1994. 208 с.
4. Филиппов М.М., Ромашкин А.Е. Шунгитовые породы — генезис, классификация, методы определения С_{св}. Петрозаводск, 1996. 90 с.
5. Филиппов М.М., Рычанчик Д.В., Хейсканен К.И. Углеродсодержащие формации в геологической истории. Путеводитель полевой экскурсии Межд. симпозиума. Петрозаводск, 1998. 33 с.

— в статьях:

6. Филиппов М.М. Ядерно-геофизические методы определения свободного углерода шунгитовых пород (постановка задачи) // Проблемы изучения докембрийских образований геофизическими методами. Петрозаводск, 1990. С. 40–57.
7. Филиппов М.М. Определение свободного углерода шунгитовых пород по отношению интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного рентгеновского излучения // Там же. С. 57–68.
8. Филиппов М.М. Гамма-каротаж при разведке месторождений шунгитсодержащих пород // Результаты геофизических исследований докембрийских образований Карелии. Петрозаводск, 1983. С. 62–71.
9. Филиппов М.М., Горлов В.И., Кузьмин С.А. Геолого-геофизическое исследование нефтоидной природы шунгитов Карелии // Там же. С. 71–87.

10. Филиппов М.М. Исходное органическое вещество шунгитовых пород Карелии // Очерки геологии докембрия Карелии. Петрозаводск, 1995. С. 33–51.
11. Филиппов М.М., Голубев А.И. Изотопный состав углерода шунгитоносных пород Карелии // Там же. С. 51 – 71.
12. Филиппов М.М. Возможности методов ядерной геофизики при изучении шунгитоносных пород Карелии // Проблемы геологии докембрия Карелии. Петрозаводск, 1993. С. 117 – 119.
13. Филиппов М.М. Источники радиационного поля на территории заказника «Кижские шхеры» // Проблемы геоэкологии Карелии. Петрозаводск, 1997. С.50– 61.
14. Филиппов М.М. Применение дифференциальных фильтров в аппаратуре рентгенорадиометрического опробования // Геофизические исследования восточной части Балтийского шита. Петрозаводск, 1980. С. 155–162.
15. Филиппов М.М., Голубев А.И., Дербасова А.Л. и др. Изотопное фракционирование углерода шунгитовых пород в процессах миграции органического вещества // Геология и магматизм докембрия Карелии. Петрозаводск, 1993. С. 29–35.
16. Филиппов М.М., Голубев А.И., Ромашкин А.Е. и др. Минеральная составляющая шунгитовых пород Карелии: первичный состав, источники вещества и связь с шунгитовым углеродом // Литология и пол. ископ. 1995. № 5. С. 513–524.
17. Филиппов М.М., Дербасова А.Л. Ртуть в процессах преобразования шунгитоносных пород Карелии // Горючие сланцы. 1993. Т. 10. № 2–3. С. 135–146.
18. Филиппов М.М., Медведев П.В., Ромашкин А.Е. О природе шунгитов Южной Карелии // Литология и пол. ископ. 1998. № 3. С. 323–332.
19. Филиппов М.М. Оценка качества шунгитового сырья в эксплуатационных блоках месторождения Нигозеро по данным гамма-каротажа взрывных скважин // Технологические свойства и характеристики минерального сырья Карелии. Петрозаводск, 1987. С. 39–42.
20. Филиппов М.М., Горлов В.И. Новые данные о строении Нигозерского месторождения шунгитосодержащих пород // Геология докембрия центральной и южной Карелии. Петрозаводск, 1986. С. 25–28.
21. Филиппов М.М., Горлов В.И., Савицкий А.И. Изучение шунгитосодержащих пород гамма-спектрометрическим методом // Минералогия и геохимия протерозойских образований Карелии. Петрозаводск, 1982. С. 133–135.

22. Филиппов М.М., Горлов В.И., Савицкий А.И. Некоторые геохимические критерии деления шунгитовых пород на формационные типы // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск, 1981. С. 50–53.
23. Филиппов М.М., Клабуков Б.Н. Новое о месторождении Шуньга // Геология, петрография и геохимия докембрийских образований Карелии. Петрозаводск, 1997. С. 33–37.
24. Филиппов М.М., Моторина Р.С. Установка для неразрушающего опробования керна шунгитсодержащих пород // Информ. листок Кар. ЦНТИ. Петрозаводск, 1984. С. 61–84.
25. Филиппов М.М., Ромашкин А.Е. Оценка однородности эксплуатационных блоков Зажогинского месторождения шунгитов ядерно-геофизическими методами // Геология и магматизм Карелии. Петрозаводск, 1993. С. 40–46.
26. Филиппов М.М., Ромашкин А.Е., Баранов А.Н. Неоднородности состава шунгитовых пород Максовской залежи – возможный признак ее диапировой природы // Геология и магматизм Карелии. Петрозаводск, 1995. С. 33–39.
27. Горлов В.И., Филиппов М.М. О генезисе шунгитового углерода пород суйсарской свиты нижнего протерозоя Карелии // Методика и результаты геофизических исследований докембрийских пород восточной части Балтийского щита. Петрозаводск, 1987. С. 105–122.
28. Дербасова А.Л., Филиппов М.М. Некоторые экологические аспекты переработки шунгитоносных пород Карелии // Геология и охрана недр Карелии. Петрозаводск, 1992. С. 11–20.
29. Melezhik V. A., Fallick A. E., Filippov M. M., Larsen O. Karelian shungite – an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: geology, litology and geochemistry // Earth-Science Reviews. 1999. V. 47. P. 1-40.
30. Макаров А.Н., Пышкин А.С., Филиппов М.М. Исследование возможностей гамма-гамма метода для выделения шунгитовых пород // Петрофизические исследования Карело-Кольского региона. Петрозаводск, 1979. С. 176–182.
31. Мейер В.А., Филиппов М.М. Об использовании дифференциальных фильтров в радиоизотопном рентгенофлуоресцентном каротаже // Вестник ЛГУ. Л., 1974. № 18. С. 133–136.
32. Мейер В.А., Филиппов М.М. Сцинтилляционный зонд с дифференциальными фильтрами для радиоизотопного рентгенофлуоресцентного каротажа // Геофизическая аппаратура. Л.: «Недра», 1974. Вып. 56. С. 161–165.

33. Козлов В.А., Филиппов М.М. Автоматическая регистрирующая установка для изучения распределения плотности в образце со сканированием // Информ. листок Кар. ЦНТИ. Петрозаводск, 1979. № 218.
34. Филиппов М.М. К вопросу о радионуклидном рентгенофлуоресцентном опробовании руд на элементы с близкими атомными номерами // Геофизические и петрофизические исследования в Карелии. Петрозаводск, 1978. С. 117–128.
35. Филиппов М.М. К методике радионуклидного рентгенофлуоресцентного анализа с дифференциальными фильтрами // Уч. зап. ЛГУ. Сер. физ. и геол. наук. Л., 1977. № 391. Вып. 26. С. 76–79.

– в описаниях к авторским свидетельствам:

36. Козлов В.А., Филиппов М.М. Способ контроля качества листовых материалов с низким атомным номером. Авт. свид. № 1403775. G01N9/24. Оpubл. 1990 г.
37. Филиппов М.М., Калинин Ю.К., Горлов В.И. и др. Способ разведки месторождений полезных ископаемых. Авт. свид. № 915052, СССР, МКИ³ G01 9/00. Заявлено 05.08.80. Оpubл. 23.03.82.
38. Филиппов М.М., Козлов В.А., Черепанов Ю.М. Способ непрерывного контроля качества листовых материалов. Авт. свид. № 1175266. G01N9/24. Оpubл. 22.04.85.
39. Филиппов М.М., Мутьгуллин Р.Х. Способ оценки качества шунгитового сырья по керну месторождений шунгитсодержащих пород. Авт. свид. № 1549357. G01V5/00. Оpubл. 8.11.89.
40. Филиппов М.М., Пыпкин А.С. Способ определения состава двухкомпонентных веществ. Авт. свид. № 869463. G01N23/22. Оpubл. 14.05.81.
41. Филиппов М.М., Савицкий А.И., Соколов С.Я. Способ разведки месторождений полезных ископаемых. Авт. свид. № 1166043, СССР, МКИ G01V9/00. Оpubл. 07.07.85.

– в тезисах докладов:

42. Filippov M.M., Golubev A.I. Proterozoic shungite – bearing rocks of Karelia // Precambrian of Europe: Stratigraphy Structure, Evolution and Mineralization. 9-th Meeting of the Association of European Geological Societies. St.Petersburg, 4–15 sept., 1995. P. 27–28.
43. Горлов В.И., Филиппов М.М. Сравнительное геохимическое исследование шунгитонесущих пород протерозоя Южной Карелии с первично-осадочным и пересотложенным

- шунгитовым веществом // 2-е Всесоюз. совещ. по геохимии углерода. М., 1986. С. 253–254.
44. Дербасова А.Л., Филиппов М.М. Геологический аспект переработки шунгитовых пород // Комплексное освоение минеральных ресурсов Севера и Северо-Запада СССР (Европейская часть). Петрозаводск, 1989.
45. Дербасова А.Л., Филиппов М.М. Геохимия ртути, урана, тория в промышленном месторождении шунгитовых пород Карелии // Бассейны черносланцевой седиментации и связанные с ними полезные ископаемые. Новосибирск, 1991. Т. 2. С. 53–54.
46. Клабуков Б.Н., Филиппов М.М. Исследование залежей шунгитовых пород геофизическими методами // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Петрозаводск, 1998. С. 53.
47. Филиппов М.М. Генетические признаки и геодинамические основы формирования месторождений шунгитовых пород Карелии // Там же. С. 43.
48. Филиппов М.М., Мелведев П.В., Ромашкин А.Е. Метаколлоидная природа шунгитовых пород // Там же. С. 60–61.
49. Фомин О.К., Филиппов М.М. О роли естественной радиоактивности в эволюции исходного органического вещества шунгитовых пород // Там же. С. 61.
50. Филиппов М.М. Возможности методов ядерной геофизики при изучении шунгитоносных пород Карелии // Ядерная геофизика в геологии. Л., 1988. С. 15–16.
51. Филиппов М.М. Генезис шунгитоносных пород Карелии // 90 лет Карельскому НЦ РАН. Петрозаводск, 1996. С. 147–149.
52. Филиппов М.М., Ромашкин А.Е. Спектрометрические модификации гамма-гамма-метода: определение $C_{св}$ в шунгитовых породах Карелии // Закономерности эволюции земной коры. С.-П., 1996. Т. 1. С. 280.
53. Филиппов М.М., Голубев А.И. Генезис месторождений шунгитовых пород Карелии // Новые идеи в науках о Земле. М., 1997. С. 126.
54. Филиппов М.М., Голубев А.И. Генетические признаки месторождений шунгитовых пород // Метаморфизм вулканогенно-осадочных месторождений. Петрозаводск, 1996. С. 75–76.
55. Филиппов М.М.; Горлов В.И. Геохимическая характеристика шунгитовых пород Карелии и горючих сланцев. // Геохимия, минералогия и литология черных сланцев. Сыктывкар, 1987. С. 24–25.